

[www.mientayvn.com](http://www.mientayvn.com)

Khi đọc qua tài liệu này, nếu phát hiện sai sót hoặc nội dung kém chất lượng xin hãy thông báo để chúng tôi sửa chữa hoặc thay thế bằng một tài liệu cùng chủ đề của tác giả khác. Tài liệu này bao gồm nhiều tài liệu nhỏ có cùng chủ đề bên trong nó. Phần nội dung bạn cần có thể nằm ở giữa hoặc ở cuối tài liệu này, hãy sử dụng chức năng Search để tìm chúng.

Bạn có thể tham khảo nguồn tài liệu được dịch từ tiếng Anh tại đây:

[http://mientayvn.com/Tai\\_lieu\\_da\\_dich.html](http://mientayvn.com/Tai_lieu_da_dich.html)

Thông tin liên hệ:

Yahoo mail: [thanhlam1910\\_2006@yahoo.com](mailto:thanhlam1910_2006@yahoo.com)

Gmail: [frbwrthes@gmail.com](mailto:frbwrthes@gmail.com)


**Theo yêu cầu của khách hàng, trong một năm qua, chúng tôi đã dịch qua 16 môn học, 34 cuốn sách, 43 bài báo, 5 sổ tay (chưa tính các tài liệu từ năm 2010 trở về trước) Xem ở đây**

**DỊCH VỤ  
DỊCH  
TIẾNG  
ANH  
CHUYÊN  
NGÀNH  
NHANH  
NHẤT VÀ  
CHÍNH  
XÁC  
NHẤT**

Chỉ sau một lần liên lạc, việc dịch được tiến hành

Giá cả: có thể giảm đến 10 nghìn/1 trang

Chất lượng: Tạo dựng niềm tin cho khách hàng bằng công nghệ 1. Bạn thấy được toàn bộ bản dịch; 2. Bạn đánh giá chất lượng. 3. Bạn quyết định thanh toán.



# **Giáo trình kỹ thuật thiết bị phản ứng hóa học**

# MỤC LỤC

|  |           |
|--|-----------|
| <b>PHẦN I :KỸ THUẬT PHẢN ỨNG .....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>I PHÂN LOẠI CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC .....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>II CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA QUÁ TRÌNH CHUYỂN HOÁ HOÁ HỌC .....</b>                                | <b>5</b>  |
| II.1 CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN .....  | 5         |
| II.1.a Phân loại hệ.....   | 5         |
| II.1.b Phương trình tỉ lượng.....  | 5         |
| II.1.c Bước phản ứng ( $\xi$ ).....  | 6         |
| II.1.d Hiệu suất chuyển hoá $X_i$ .....  | 6         |
| II.1.e Độ chọn lựa ( $S_i$ ) của chất tham gia phản ứng $A_i$ chuyển hoá thành sản phẩm $A_i'$ ..... | 7         |
| II.1.f Hiệu suất tính cho từng sản phẩm ( $R_i$ ).....   | 7         |
| II.2 ĐỘNG HOÁ HỌC .....  | 11        |
| II.2.a Vận tốc phản ứng hoá học.....   | 11        |
| II.2.b Phương trình động học.....  | 12        |
| II.2.c Một số ví dụ .....  | 13        |
| II.3 NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC.....   | 15        |
| II.3.a Những nguyên lý cơ bản của nhiệt động học .....   | 15        |
| II.3.b Phương trình trạng thái.....  | 15        |
| II.3.c Nhiệt phản ứng .....  | 16        |
| II.3.d Cân bằng hoá học.....   | 17        |
| <b>PHẦN II : THIẾT BỊ PHẢN ỨNG .....</b>   | <b>20</b> |
| <b>I ĐẠI CƯƠNG.....</b>  | <b>20</b> |
| I.1 PHÂN LOẠI THIẾT BỊ PHẢN ỨNG .....  | 20        |
| I.1.a Theo pha của hệ.....   | 20        |
| I.1.b Điều kiện tiến hành quá trình.....   | 20        |
| I.1.c Theo điều kiện thủy động.....  | 20        |
| I.2 PHÂN LOẠI CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG THEO PHƯƠNG THỨC LÀM VIỆC .....                                  | 21        |
| I.2.a Thiết bị phản ứng gián đoạn : .....  | 21        |
| I.2.b Thiết bị phản ứng liên tục : .....   | 21        |
| I.2.c Thiết bị phản ứng bán liên tục : .....   | 22        |
| I.3 NHIỆM VỤ THIẾT KẾ THIẾT BỊ PHẢN ỨNG .....  | 22        |
| I.4 CÂN BẰNG VẬT CHẤT VÀ CÂN BẰNG NHIỆT TỔNG QUÁT.....   | 22        |
| I.4.a Cân bằng vật chất.....   | 22        |
| I.4.b Cân bằng nhiệt .....   | 23        |
| <b>II MÔ TẢ MỘT SỐ DẠNG THIẾT BỊ PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ CƠ BẢN.....</b>                                   | <b>23</b> |
| II.1 THIẾT BỊ PHẢN ỨNG LIÊN TỤC .....  | 23        |
| II.1.a Thiết bị phản ứng dạng ống : .....  | 23        |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| II.1.b     | Thiết bị phản ứng dạng khuấy trộn lý tưởng .....  | 26        |
| II.1.c     | Thiết bị phản ứng nhiều ngăn (étage) .....  | 29        |
| II.2       | <b>THIẾT BỊ PHẢN ỨNG GIÁN ĐOẠN</b> .....  | 30        |
| II.2.a     | Thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động gián đoạn : .....  | 30        |
| <b>III</b> | <b>ÁP DỤNG PHƯƠNG TRÌNH THIẾT KẾ</b> .....  | <b>33</b> |
| III.1      | <b>SO SÁNH CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG ĐƠN</b> .....  | 33        |
| III.1.a    | Thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định và thiết bị phản ứng dạng ống với phản ứng bậc một và bậc hai..... | 33        |
| III.1.b    | Ảnh hưởng của sự biến đổi tỉ lệ nồng độ ban đầu của tác chất trong phản ứng bậc hai                               | 35        |
| III.2      | <b>HỆ NHIỀU THIẾT BỊ PHẢN ỨNG</b> .....   | 38        |
| III.2.a    | Thiết bị phản ứng dạng ống mắc nối tiếp và / hoặc mắc song song .....   | 38        |
| III.2.b    | Thiết bị phản ứng khuấy trộn bằng nhau mắc nối tiếp (thiết bị phản ứng nhiều ngăn)                                | 39        |
| <b>IV</b>  | <b>HIỆU ỨNG NHIỆT ĐỘ</b> .....  | <b>42</b> |
| IV.1       | <b>KHÁI NIỆM VỀ HIỆU ỨNG NHIỆT ĐỘ</b> .....   | 42        |
| IV.2       | <b>THIẾT BỊ PHẢN ỨNG KHUẤY TRỘN HOẠT ĐỘNG ỔN ĐỊNH</b> .....   | 43        |
| IV.3       | <b>THIẾT BỊ PHẢN ỨNG DẠNG ỐNG</b> .....   | 44        |
| <b>V</b>   | <b>THIẾT KẾ HỆ PHẢN ỨNG DỊ THỂ</b> .....  | <b>46</b> |
| V.1        | <b>PHÂN LOẠI HỆ PHẢN ỨNG DỊ THỂ</b> .....   | 46        |
| V.1.a      | Phản ứng khí - rắn : .....  | 46        |
| V.1.b      | Phản ứng lỏng - rắn : .....   | 46        |
| V.1.c      | Phản ứng khí - lỏng - rắn .....   | 46        |
| V.1.d      | Phản ứng lỏng - lỏng .....  | 46        |
| V.1.e      | Phản ứng khí - lỏng .....   | 46        |
| V.2        | <b>ÁP DỤNG VÀO THIẾT KẾ</b> .....   | 46        |
| V.3        | <b>PHẢN ỨNG XÚC TÁC RẮN</b> .....   | 47        |
| V.3.a      | Khái niệm về chất xúc tác.....  | 47        |
| V.3.b      | Cơ chế của phản ứng hệ khí với chất xúc tác rắn (2 pha).....  | 52        |
| V.3.c      | Thiết bị phản ứng xúc tác rắn một pha lưu thể (khí hoặc lỏng).....  | 54        |
| V.3.d      | Thiết bị phản ứng xúc tác rắn nhiều pha.....  | 60        |
| V.4        | <b>PHẢN ỨNG RẮN - LƯU CHẤT KHÔNG XÚC TÁC</b> .....  | 63        |
| V.4.a      | Đại cương .....   | 63        |
| V.4.b      | Mô hình phản ứng.....   | 64        |
| V.4.c      | Vận tốc phản ứng theo mô hình lõi chưa chuyển hóa .....   | 65        |



---

# MỞ ĐẦU

Thiết bị phản ứng là các thiết bị trọng tâm của đa số các quá trình biến đổi hóa học.

Người ta định nghĩa thiết bị phản ứng là thiết bị mà trong đó xảy ra các phản ứng hóa học, nghĩa là các thiết bị để chuyển hóa các chất tham gia phản ứng thành các sản phẩm hóa học.

Nội dung chủ yếu của giáo trình này là đi sâu vào cơ chế các quá trình phản ứng, quy luật và ứng dụng quy luật để giải quyết một số vấn đề công nghệ, đặc biệt là các quá trình phản ứng thường gặp trong công nghệ hóa học các hợp chất vô cơ và hữu cơ. Sau đó, chúng ta sẽ khảo sát các loại thiết bị phản ứng khác nhau được sử dụng trong lĩnh vực lọc - hoá dầu cũng như sẽ nghiên cứu nguyên lý hoạt động và phương pháp thiết kế các loại thiết bị phản ứng này (sẽ đưa ra các trường hợp tính toán cụ thể).

Những phản ứng xảy ra trong thiết bị phản ứng không chỉ là những phản ứng hóa học tuân theo những định luật về biến đổi chất thuần túy mà còn bao gồm nhiều quá trình khác cùng xảy ra và tác động qua lại lẫn nhau. Mọi quá trình phản ứng đều có kèm theo quá trình thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt (nhiệt hóa học). Nhiệt hóa học này làm thay đổi nhiệt độ của phản ứng, do đó ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng và chất lượng sản phẩm. Do yêu cầu về chất lượng sản phẩm cũng như để tránh sinh ra nhiều các phản ứng phụ tạo ra các sản phẩm không mong muốn, mỗi phản ứng cần thực hiện ở một chế độ nhiệt nhất định và như vậy đòi hỏi phải có quá trình trao đổi nhiệt. Đối với những phản ứng dị thể, quá trình trao đổi vật chất giữa các pha cũng tuân theo cơ chế của quá trình chuyển khối và do đó cũng ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Ngoài ra, chế độ thủy động lực trong thiết bị cũng ảnh hưởng đến quá trình phản ứng.

Như vậy, các quá trình xảy ra trong thiết bị phản ứng là quá trình tổng hợp bao gồm quá trình thủy lực, truyền nhiệt, chuyển khối và phản ứng hóa học.

Giáo trình này được giảng dạy sau môn hoá lý và hoá công. Vì vậy, để nắm vững các kiến thức cần thiết của môn học, chúng ta cần phải ôn lại các nội dung có liên quan về :

- Nhiệt động hóa học
- Động hóa học
- Thủy lực học
- Các quá trình chuyển khối
- Các quá trình trao đổi nhiệt

## ***PHẦN I : KỸ THUẬT PHẢN ỨNG***

### ***I PHÂN LOẠI CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC***

Theo các tiêu chuẩn sắp xếp khác nhau, có thể có các loại phản ứng khác nhau.

Bảng 1 : Các loại phản ứng

| Tiêu chuẩn phân loại             | Loại phản ứng hóa học  |
|----------------------------------|--|
| - Cơ chế phản ứng                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- phản ứng một chiều</li> <li>- phản ứng hai chiều (thuận nghịch)</li> <li>- phản ứng song song :</li> <li>- phản ứng nối tiếp</li> <li>- phản ứng đơn giản (quá trình biến đổi hóa học chỉ xảy ra theo một loại trao đổi nguyên tố)</li> <li>- phản ứng phức tạp (đồng thời xảy ra nhiều phản ứng)</li> </ul>                                  |
| - Số phân tử tham gia phản ứng   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- phản ứng đơn phân tử</li> <li>- phản ứng hai, đa phân tử</li> </ul>   |
| - Bậc phản ứng                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- phản ứng bậc 1, bậc 2 , ...</li> <li>- phản ứng bậc số nguyên, bậc phân số</li> </ul>   |
| - Điều kiện thực hiện phản ứng   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- phản ứng đẳng tích, đẳng nhiệt, đẳng áp, đoạn nhiệt, đa biến nhiệt (là phản ứng có trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh nhưng không đạt được chế độ đẳng nhiệt, nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng thay đổi theo thời gian và không gian)</li> <li>- phản ứng gián đoạn, liên tục, bán liên tục</li> </ul>                                     |
| - Trạng thái pha của hệ phản ứng | <ul style="list-style-type: none"> <li>- phản ứng đồng thể : phản ứng xảy ra trong hệ đồng nhất, các cấu tử tham gia trong hệ cùng một trạng thái pha (khí, lỏng)</li> <li>- phản ứng dị thể : phản ứng xảy ra trong hệ không đồng nhất, các cấu tử tham gia phản ứng ở trạng thái từ hai pha trở lên (hệ 2 pha như : khí-rắn, lỏng-rắn, khí-lỏng, hệ 3 pha : khí-lỏng-rắn)</li> </ul> |

## II CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA QUÁ TRÌNH CHUYỂN HOÁ HOÁ HỌC

### II.1 CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

#### II.1.a Phân loại hệ

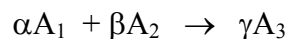
Dựa vào phương thức trao đổi nhiệt và chất với môi trường xung quanh mà người ta phân biệt hệ phản ứng là hệ kín, hệ mở hay hệ cô lập

- **Hệ kín** : là hệ trong quá trình phản ứng không liên tục trao đổi vật chất với môi trường xung quanh. Quá trình trao đổi chất xảy ra theo chu kỳ và là quá trình phụ trong thiết bị phản ứng ( nạp nguyên liệu và tháo sản phẩm). Trong quá trình biến đổi chất, khối lượng phản ứng của hệ không đổi  $\Rightarrow$  Hệ kín gắn liền với quá trình phản ứng gián đoạn. Trong hệ kín luôn luôn tồn tại quá trình trao đổi nhiệt giữa hệ với môi trường xung quanh
- **Hệ mở** : là hệ trong quá trình biến đổi chất liên tục có quá trình trao đổi chất với môi trường xung quanh, có thể là một hay nhiều dòng vật chất theo các hướng khác nhau. Quá trình trao đổi chất này luôn luôn gắn với quá trình trao đổi nhiệt.
- **Hệ cô lập** : là hệ không trao đổi chất và không trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh. Nhưng trong thực tế, khó có thể thực hiện được phản ứng ở hệ cô lập vì người ta không thể bảo ôn, cách nhiệt một cách tuyệt đối

#### II.1.b Phương trình tỉ lượng

- Phương trình tỉ lượng là phương trình biểu diễn quan hệ tương tác mang tính định lượng giữa các cấu tử tham gia phản ứng trong hệ.

Ví dụ : Ta có phản ứng đơn giản :



Trong đó :  $A_1, A_2$  : chất tham gia phản ứng  
 $A_3$  : sản phẩm

Phương trình tỉ lượng được biểu diễn theo công thức chung sau :

$$\sum v_{ij} A_i = 0 \quad i = 1 \div S ; j = 1 \div R$$

với : i- số thứ tự của các cấu tử

j- số thứ tự của các phản ứng

S - Tổng số các cấu tử

R - Tổng số các phản ứng

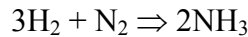
$v_{ij}$  - hệ số tỉ lượng của cấu tử i ở phản ứng thứ j ( $v_{ij} = \alpha, \beta, \gamma, \dots$ )

Người ta qui ước :

- Đối với các chất tham gia phản ứng :  $v_{ij} < 0$
- Đối với các sản phẩm :  $v_{ij} > 0$
- Đối với các chất trơ, dung môi, xúc tác :  $v_{ij} = 0$

- Phương trình tỉ lượng cũng là một dạng của phương trình cân bằng vật chất

Ví dụ : Phản ứng tạo  $\text{NH}_3$  xảy ra theo cơ chế :



Mà khối lượng nguyên tử :  $M_{\text{H}} = 1$ ,  $M_{\text{N}} = 14$ ,  $M_{\text{NH}_3} = 17$

Phương trình tỉ lượng cho phản ứng này có dạng :

$$-3\text{H}_2 - 1\text{N}_2 + 2\text{NH}_3 = 0$$

Trong đó :  $v_{\text{H}_2} = -3$ ,  $v_{\text{N}_2} = -1$ ,  $v_{\text{NH}_3} = 2$

Vậy :  $-3(2 \times 1) - 1(2 \times 14) + 2(2 \times 17) = 0$

### II.1.c Bước phản ứng ( $\xi$ )

Bước phản ứng là tỉ số giữa số mol thay đổi của cấu tử bất kỳ trong hỗn hợp sản phẩm của phản ứng và hệ số tỉ lượng tương ứng của cấu tử đó

Mỗi phản ứng đều được đặc trưng bởi bước phản ứng  $\xi_j$

Đối với hệ kín : 
$$\xi_j = \left| \frac{n_{i0} - n_i}{v_{ij}} \right| \quad (\text{mol})$$

Trong đó :  $n_{i0}$  : số mol đầu của cấu tử  $i$ , mol  
 $n_i$  : số mol cuối của cấu tử  $i$ , mol

Đối với hệ mở : 
$$\xi_j = \left| \frac{F_{i0} - F_i}{v_{ij}} \right| \quad (\text{mol/h ou kmol/h})$$

Trong đó :  $F_{i0}$  : lưu lượng mol đầu của cấu tử  $i$ , mol/h ou kmol/h  
 $F_i$  : lưu lượng mol cuối của cấu tử  $i$ , mol/h ou kmol/h

Vậy ta có thể biểu diễn cân bằng mol cho mỗi cấu tử  $A_i$  như sau :

$$n_i = n_{i0} + \sum v_{ij} \xi_j \quad \text{với } i = 1, S \quad \text{và } j = 1, R$$

### II.1.d Hiệu suất chuyển hoá $X_i$

- Hiệu suất chuyển hóa tính theo một cấu tử nào đó - thường cho nguyên liệu, bằng phần trăm lượng cấu tử đó đã tham gia vào phản ứng hóa học tạo sản phẩm (so với lượng ban đầu).
- Đối với hệ kín : Ta có :

$$X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \times 100 \quad (\%)$$

- Đối với hệ hở :

$$X_i = \frac{F_{i0} - F_i}{F_{i0}} \times 100 \quad (\%)$$

- Nếu là phản ứng thuận nghịch : phản ứng sẽ kết thúc ở trạng thái cân bằng hóa học, khi

$$\text{đó : } X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}}$$

trong đó :  $n_i^*$  - số mol cấu tử  $A_i$  còn lại sau khi phản ứng đã đạt đến cân bằng

### **II.1.e Độ chọn lựa ( $S_i$ ) của chất tham gia phản ứng $A_i$ chuyển hoá thành sản phẩm $A_i'$**

Chính bằng hiệu suất chuyển hóa của  $A_i$  thành  $A_i'$

$$S_{A_i/A_i'} = \frac{\text{Lượng } A_i' \text{ tạo thành}}{\text{Lượng } A_i \text{ mất đi}} \times \frac{v_i}{v_i'}$$

với  $\alpha$  : hệ số tỉ lượng của chất tham gia phản ứng  $A_i$

$\alpha'$  : hệ số tỉ lượng của chất tạo thành sau phản ứng  $A_i'$

### **II.1.f Hiệu suất tính cho từng sản phẩm ( $R_i$ )**

Hiệu suất tính cho từng sản phẩm chính bằng tỉ số % giữa lượng sản phẩm này thu được và lượng nguyên liệu đem xử lý.

Chúng ta có mối liên hệ :

$$R_i = S_i \times X_i$$

Ví dụ 1 :

Xét quá trình cracking nhiệt một loại cặn  $550^\circ\text{C}^+$  để sản xuất xăng

1- Hiệu suất chuyển hóa tính ở đầu ra của thiết bị phản ứng :

$$X = \frac{\text{Lưu lượng khối lượng của nguyên liệu cặn} - \text{Lượng cặn còn lại trong dòng sản phẩm ra}}{\text{Lưu lượng khối lượng của nguyên liệu cặn}}$$

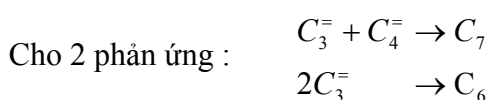
2- Độ chọn lựa của quá trình để tạo ra sản phẩm xăng :

$$S = \frac{\text{Lưu lượng khối lượng xăng tạo thành trong dòng sản phẩm}}{\text{Lưu lượng khối lượng của nguyên liệu cặn} - \text{Lượng cặn còn lại trong dòng sản phẩm ra}}$$

3- Hiệu suất thu xăng :

$$R = \frac{\text{Lưu lượng khối lượng của xăng tạo thành trong dòng sản phẩm}}{\text{Lưu lượng khối lượng của nguyên liệu cặn}}$$

**Ví dụ 2 :**



Nồng độ của các cấu tử ở dòng vào và dòng ra của thiết bị phản ứng được xác định theo bảng sau :

|         |       | Dòng vào (mol) | Dòng ra (mol) |
|---------|-------|----------------|---------------|
| $C_3^=$ | $A_1$ | 100            | 20            |
| $C_4^=$ | $A_2$ | 100            | 80            |
| $C_6$   | $A_3$ | 10             | 40            |
| $C_7$   | $A_4$ | 5              | 25            |

1- Phương trình tỉ lượng :  $\sum v_{ij}A_i = 0$

$$-A_1 - A_2 + A_4 = 0$$

$$-2A_1 + A_3 = 0$$

2- Bước phản ứng :  $\xi_1 = \frac{25-5}{1} = 20 \text{ (mol)}$

$$\xi_2 = \frac{40-10}{1} = 30 \text{ (mol)}$$

3- Hiệu suất chuyển hóa :

$$\text{Hiệu suất chuyển hóa của } C_3^= : \frac{100-20}{100} = 80\%$$

$$\text{Hiệu suất chuyển hóa của } C_4^= : \frac{100-80}{100} = 20\%$$

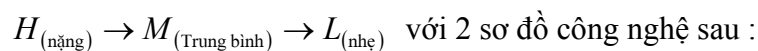
4- Độ chọn lựa :

$$\text{Độ chọn lựa chuyển hóa từ } C_3^= \text{ sang } C_6 : \frac{40-10}{100-20} \times \frac{2}{1} = 75\%$$

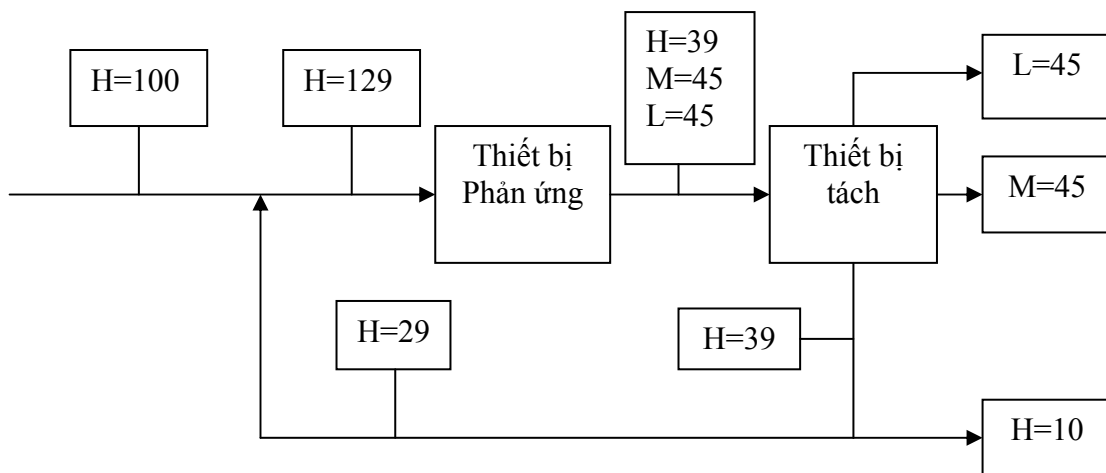
$$\text{Độ chọn lựa chuyển hóa từ } C_3^= \text{ sang } C_7 : \frac{25-5}{100-20} \times \frac{1}{1} = 25\%$$

Ví dụ 3 :

Xét quá trình chuyển hóa hóa học một nguyên liệu nặng :



A. Sơ đồ với quá trình tách sản phẩm nhẹ L và trung bình M trước khi hồi lưu phần lớn lượng nguyên liệu nặng không chuyển hóa :



- Độ chuyển hóa riêng phần của H :

$$X_p = (129 - 39)/129 = 70\%$$

- Độ chuyển hóa toàn phần của H :

$$X_g = (100 - 10)/100 = 90\%$$

- Độ chọn lựa chuyển hóa từ H sang M :

$$S_{H/M} = 45/(129 - 29) = 45/(100 - 10) = 50\%$$

- Độ chọn lựa chuyển hóa từ H sang L :

$$S_{H/L} = 45/(129 - 29) = 45/(100 - 10) = 50\%$$

- Hiệu suất riêng phần của M so với H :

$$R_p = X_p \times S_{H/M} = 70\% \times 50\% = 35\%$$

$$\text{Hay : } R_p = 45/129 = 35\%$$

- Hiệu suất toàn phần của M so với H :

$$R_g = X_g \times S_{H/M} = 90\% \times 50\% = 45\%$$

$$\text{Hay : } R_g = 45/100 = 45\%$$

- Hiệu suất riêng phần của L so với H :

$$R_p = X_p \times S_{H/L} = 70\% \times 50\% = 35\%$$

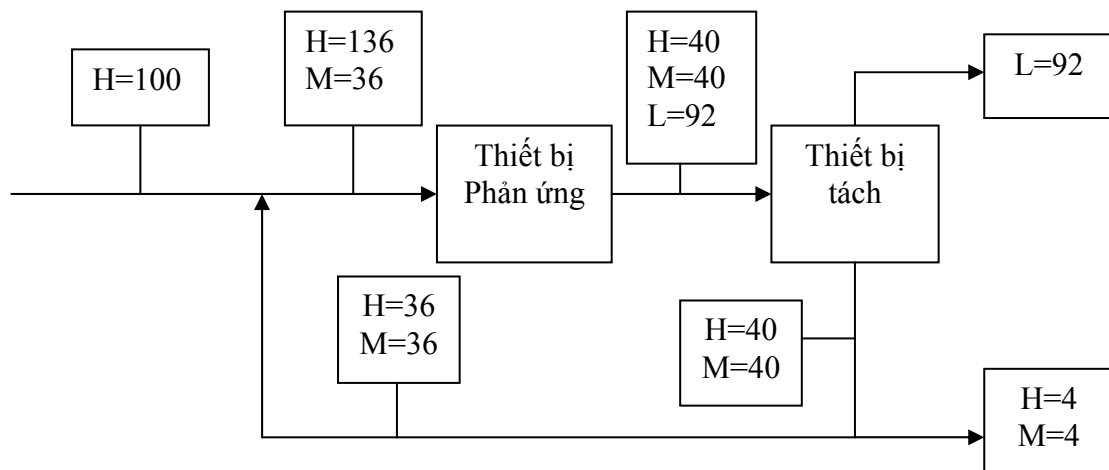
$$\text{Hay : } R_p = 45/129 = 35\%$$

- Hiệu suất toàn phần của L so với H :

$$R_g = X_g \times S_{H/L} = 90\% \times 50\% = 45\%$$

$$\text{Hay : } R_g = 45/100 = 45\%$$

*B. Sơ đồ với quá trình tách sản phẩm nhẹ L trước khi hồi lưu phần lớn lượng sản phẩm trung bình và nặng không chuyển hóa*



- Độ chuyển hóa riêng phần của H :

$$X_p = (136 - 40)/136 = 70.6\%$$

- Độ chuyển hóa toàn phần của H :

$$X_g = (100 - 4)/100 = 96\%$$

- Độ chọn lựa chuyển hóa từ H sang L :

$$S_{H/L} = 92/(100 - 4) = 95.8\%$$

- Độ chọn lựa chuyển hóa từ H sang M :

$$S_{H/M} = (40 - 36)/(136 - 40) = 4/96 = 4.2\%$$

- Hiệu suất riêng phần của L so với H :

$$R_p = X_p \times S_{H/L} = 70.6\% \times 95.8\% = 67.6\%$$

$$\text{Hay : } R_p = 92/136 = 67.6\%$$

- Hiệu suất toàn phần của L so với H :

$$R_g = X_g \times S_{H/L} = 96\% \times 95.8\% = 92\%$$

$$\text{Hay : } R_g = 92/100 = 92\%$$



## II.2 ĐỘNG HOÁ HỌC

### II.2.a Vận tốc phản ứng hoá học

- Định nghĩa chung : vận tốc phản ứng hóa học thể hiện sự thay đổi về lượng của một cấu tử nào đó tham gia phản ứng theo thời gian.
- Lưu ý : Vận tốc phản ứng là một đại lượng luôn luôn dương hoặc bằng không, vì vậy :
  - sẽ mang dấu (-) nếu là chất tham gia phản ứng (tác chất) ;
  - sẽ mang dấu (+) nếu là chất tạo thành sau phản ứng (sản phẩm)
- Ta xét các trường hợp tổng quát sau :

#### II.2.a.1 Trường hợp phản ứng tiến hành gián đoạn :

- với hệ đồng nhất : vận tốc phản ứng tính theo cấu tử  $i$  bằng biến thiên về lượng của cấu tử  $i$ , trong một đơn vị thời gian, trong một đơn vị thể tích :

$$(-r_i) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad \left( \text{thứ nguyên : } \frac{\text{kmol } i}{\text{m}^3 \times \text{h}} \right)$$

- với hệ không đồng nhất : (nghĩa là phản ứng xảy ra trên bề mặt phân chia pha với diện tích tiếp xúc  $S$  hoặc với khối lượng  $W$  một cấu tử nào đó tham gia phản ứng) vận tốc phản ứng tính theo cấu tử  $i$  bằng biến thiên về lượng của cấu tử  $i$ , trong một đơn vị thời gian, trên một đơn vị diện tích tiếp xúc pha :

$$(-r_i) = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad \left( \text{thứ nguyên : } \frac{\text{kmol } i}{\text{m}^2 \times \text{h}} \right)$$

hoặc một đơn vị khối lượng của cấu tử đó tham gia phản ứng :

$$(-r_i) = \frac{1}{W} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad \left( \text{thứ nguyên : } \frac{\text{kmol } i}{\text{kg} \times \text{h}} \right)$$

#### II.2.a.2 Trường hợp phản ứng tiến hành trong dòng chảy liên tục :

Cũng như vậy, nhưng đối với một đơn nguyên thể tích  $dV$ , hoặc diện tích  $dS$  hoặc khối lượng  $dW$  trong dòng chảy.

- với hệ đồng nhất : vận tốc phản ứng tính theo cấu tử  $i$  bằng biến thiên về « tốc độ lưu lượng của  $i$  » Ni ứng với một đơn nguyên thể tích  $V_R$  hệ phản ứng:

$$(-r_i) = \frac{dN_i}{dV_R} \quad \left( \text{thứ nguyên : } \frac{\text{kmol } i}{\text{m}^3 \times \text{h}} \right)$$

- với hệ không đồng nhất : vận tốc phản ứng tính theo cấu tử  $i$  bằng biến thiên về « tốc độ lưu lượng của  $i$  » : Ni ứng với một đơn vị diện tích tiếp xúc pha  $S$  hoặc một đơn vị khối lượng  $W$  của  $i$  :

$$(-r_i) = \frac{dN_i}{dS} \quad \left( \text{thứ nguyên : } \frac{\text{kmol } i}{\text{m}^2 \times \text{h}} \right)$$

hoặc : 
$$(-r_i) = \frac{dN_i}{dW} \quad \left( \text{thứ nguyên : } \frac{\text{kmol } i}{\text{kg} \times \text{h}} \right)$$

### II.2.b Phương trình động học

- Vận tốc phản ứng chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố. có thể phân thành 2 loại :
  - yếu tố nồng độ của các cấu tử tham gia phản ứng ;
  - các yếu tố khác như : loại chất tham gia phản ứng, cơ chế phản ứng, nhiệt độ thực hiện phản ứng, ...
- Phương trình động học xác định mối liên hệ giữa vận tốc phản ứng với nồng độ các cấu tử tham gia phản ứng trong điều kiện các thông số khác là không đổi ở thời điểm xác định vận tốc phản ứng.

Dạng tổng quát : 
$$(-r_i) = k_j \sum_{i=1,S} (C_i)^{\beta_{i,j}} \quad (\text{mol/m}^3 \text{ s})$$

với :  $j$  - số thứ tự của phản ứng ( $j = 1 \div R$ )

$R$  - tổng số phản ứng

$i$  - số thứ tự của cấu tử

$S$  - tổng số cấu tử

$C_i$  - nồng độ của cấu tử  $i$ , mol/m<sup>3</sup>

$\beta$  - bậc phản ứng theo cấu tử  $i$

$k$  - hằng số vận tốc phản ứng

Theo định luật Arrénius :

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

$$\text{hay : } \ln k = \ln k_0 + \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Với :  $E$  - năng lượng hoạt hoá của phản ứng, J/mol

$R$  - hằng số khí lý tưởng, = 8,31 J/mol.K

$T_0, T$  - tính bằng độ K

- Lưu ý : Có nhiều thông số đặc trưng cho nồng độ của một cấu tử trong hệ. Có những thông số trực tiếp thể hiện nồng độ hoặc cũng có thể đặc trưng cho nồng độ bằng những đại lượng tỉ lệ thuận với nồng độ các cấu tử.
  - Với pha lỏng : có thể tính nồng độ theo :
    - Phần trăm khối lượng :  $m_i$  % ;
    - Phần trăm thể tích :  $v_i$  % ;
    - Số mol trong một đơn vị thể tích :  $C_i$  % (kmol/m<sup>3</sup>).
  - với pha khí : có thể tính nồng độ theo :

- Phần trăm thể tích :  $y_i$  % ;
- Phần trăm mol :  $C_i$  % ;
- áp suất riêng phần  $p_i$  của cấu tử  $i$  trong hỗn hợp khí (đối với khí lý tưởng) ;
- fugacitè  $f_i$  ( $f_i = \gamma \cdot p_i$ ) (đối với khí thực).

- Ví dụ ta có một phản ứng hóa học viết dưới dạng tổng quát :



phương trình động học tính theo nồng độ mol  $C_i$  có dạng :

$$r_A = k_{C_1} \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_C^c \cdot C_D^d - k_{C_2} \cdot C_A^{a'} \cdot C_B^{b'} \cdot C_C^{c'} \cdot C_D^{d'}$$

hoặc tính theo % thể tích  $y_i$  :

$$r_A = k_{y_1} \cdot y_A^a \cdot y_B^b \cdot y_C^c \cdot y_D^d - k_{y_2} \cdot y_A^{a'} \cdot y_B^{b'} \cdot y_C^{c'} \cdot y_D^{d'}$$

Trong đó :  $a, b, c, d, a', b', c', d'$  - bậc của phản ứng lần lượt theo cấu tử A, B, C, D Đối với các phản ứng thuận và nghịch. Chúng không nhất thiết là các hệ số của phương trình tỉ lượng và không nhất thiết phải là số nguyên. Chỉ trong trường hợp các phản ứng đơn giản, bậc phản ứng mới trùng với hệ số tỉ lượng.

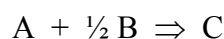
Tổng đại số các bậc phản ứng theo các cấu tử chính là bậc tổng quát của phản ứng :

$$n = a + b + c + d$$

## II.2.c Một số ví dụ

### Ví dụ 1 :

Ta có phản ứng một chiều hệ khí đồng nhất :



phương trình động học có dạng :

$$(-r_A) = k \cdot C_A^2 \cdot C_B$$

Biết tốc độ lưu lượng các dòng nguyên liệu và sản phẩm : với A là  $F_{A0}$  kmol/h, với B là  $F_{B0}$  kmol/h,  $F_{C0} = 0$ . Hãy viết phương trình động học về dạng hàm của hiệu suất chuyển hóa theo A ( $x_A$ ) nếu lưu lượng thể tích ban đầu của dòng nguyên liệu là  $V_0$  m<sup>3</sup>/h, trong đó nồng độ của A tính theo thể tích bằng 50%.

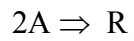
### Ví dụ 2 :

Thực hiện phản ứng hệ khí đồng nhất :  $A \Rightarrow B + C$  ở 500°C và 10 atm, phương trình động học có dạng :  $(-r_A) = k \cdot C_A^{3/2}$  nếu dòng nguyên liệu có 80% A và 20% khí trơ (nồng độ tính theo % thể tích).

Hãy viết phương trình động học về dạng hàm của  $x_A$ .

### Ví dụ 3 :

Cung cấp một dòng nguyên liệu A có nồng độ  $C_{A0} = 100$  mmol/l, dạng khí với tốc độ lưu lượng khác nhau vào một thiết bị (xem bảng) để thực hiện phản ứng hệ khí đồng nhất trong điều kiện đẳng áp, đẳng nhiệt :



Thể tích thiết bị là 0,1 lít ; xác định nồng độ của A ở đầu ra thiết bị phản ứng ta được bảng:

|                              |      |      |     |      |
|------------------------------|------|------|-----|------|
| Tốc độ lưu lượng $N_A$ , l/h | 30   | 9    | 3,6 | 1,5  |
| Nồng độ $C_{Af}$ , mmol/l    | 85,7 | 66,7 | 50  | 33,1 |

Hãy xác định phương trình động học.

## II.3 NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

Nhiệt động hóa học dựa trên những nguyên lý cơ bản của nhiệt động học để đi sâu vào hai vấn đề :

- quan hệ giữa biến đổi chất và biến đổi năng lượng trong hệ phản ứng
- xác định chiều của phản ứng và trạng thái cân bằng của hệ

Từ đó cho phép xác định 2 vấn đề cần thiết cho việc thiết kế là nhiệt phản ứng và mức độ chuyển hóa.

### II.3.a Những nguyên lý cơ bản của nhiệt động học

#### II.3.a.1 Nguyên lý I:

- Là trường hợp riêng của nguyên lý bảo toàn và chuyển hóa năng lượng : « Năng lượng không tự nhiên sinh ra hay mất đi mà chỉ chuyển hóa từ dạng này sang dạng khác »
- Đối với hệ kín :  $\Delta U = Q + W$

Trong đó : U - nội năng của hệ  
Q - nhiệt sinh ra  
W - Công sinh ra

- Đối với hệ mở :  $\Delta H = Q + W$

Trong đó : H - Enthalpie của hệ

- Chú ý rằng :
  - Đối với hệ kín  $\Rightarrow$  sự biến thiên năng lượng được tính giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối ;
  - Đối với hệ mở  $\Rightarrow$  sự biến thiên năng lượng được tính giữa trạng thái vào và trạng thái ra của hệ

#### II.3.a.2 Nguyên lý II

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T}$$

Với : S - Entropie và  $dS = dS_e + dS_i$

Entropie được coi là thước đo trạng thái trật tự của hệ, hệ càng trật tự thì Entropie càng nhỏ. Trong trạng thái vật lý lý tưởng như trạng thái vật rắn ở dạng tinh thể không có cường bức nhiệt ở bất kỳ điểm nào thì Entropie của hệ đạt giá trị cực tiểu bằng 0.

### II.3.b Phương trình trạng thái

#### II.3.b.1 Đối với khí lý tưởng

- Khí lý tưởng là khí mà lực tác dụng liên kết giữa các phân tử bằng không
- Phương trình đơn giản được viết bởi Claperon - Mendeleep cho một mol chất :

$$Pv = RT$$

Trong đó : P - áp suất tác dụng

T - nhiệt độ, K

v - thể tích của một mol khí ở điều kiện P, T

R - hằng số khí lý tưởng

$$R = 8,314 \text{ J/mol.K} = 1,9 \text{ Cal/mol.K} = 83,145 \text{ bar.cm}^2/\text{mol.K} = 82,058 \text{ atm.cm}^3/\text{mol.K}$$

- Đối với hỗn hợp khí lý tưởng có m cấu tử :

$$PV = RT \sum_{i=1}^m n_i$$

Trong đó : V - thể tích của hỗn hợp khí

$n_i$  - số mol của cấu tử i

### II.3.c Nhiệt phản ứng

- Nhiệt phản ứng được định nghĩa là lượng nhiệt toả ra hoặc thu vào bởi phản ứng khi phản ứng được qui về nhiệt độ của tác chất ;
- Nếu áp suất không đổi, nhiệt phản ứng chính bằng tổng độ biến thiên enthalpie riêng phần của từng cấu tử trong hệ.
- Giả sử cho phản ứng có phương trình tỉ lượng :

$$\sum v_{ij} A_i = 0$$

Nhiệt phản ứng ở nhiệt độ T là :  $\Delta H_{R,T} = \sum_{i=1,S} v_{ij} \overline{h_{T(A_i)}}$

$\overline{h_{T(A_i)}}$  : enthalpie riêng phần của cấu tử  $A_i$  ở nhiệt độ T

$$\overline{h_{T(A_i)}} = (\Delta H_f^0)_{T_0} + (h_T^0 - h_{T_0}^0) + \Lambda_T^0 + h_T^P + h_T^M$$

$(\Delta H_f^0)_{T_0}$  : Độ biến thiên enthalpie tiêu chuẩn về cấu tạo ở nhiệt độ  $T_0$  ;

$h_T^0 - h_{T_0}^0$  : Độ biến thiên enthalpie tiêu chuẩn về thay đổi nhiệt độ từ  $T_0$  đến T ;

$\Lambda_T^0$  : Độ biến thiên enthalpie tiêu chuẩn về thay đổi trạng thái ; Trong điều kiện phản ứng tương ứng với quá trình ngưng tụ (hoá hơi), nóng chảy thì đây chính là nhiệt ngưng tụ (nhiệt hoá hơi) hay nhiệt nóng chảy.

$h_T^P$  : Độ hiệu chỉnh enthalpie theo áp suất nếu áp suất khác với áp suất khí quyển.

$h_T^M$  : nhiệt đóng góp của các cấu tử  $A_i$  vào nhiệt của hỗn hợp. Thường nhiệt này rất bé và khó xác định, vì vậy có thể bỏ qua.

#### Ví dụ 1 :

Tính nhiệt phản ứng chuyển hóa isopropanol thành acéton (phản ứng déhydro hoá isopropanol) :



(Lỏng ở 298K)

(Khí ở 433K) (Khí ở 433K)

Biết :

- Nhiệt hoá hơi của isopropanol ở 298 K, áp suất tuyệt đối 1 bar là : 45396 J/mol ;
- Nhiệt cấu tạo của acétone và isopropanol ở 298 K lần lượt là : -217150 và -272295 J/mol

Bảng giá trị của  $C_p$  thay đổi theo nhiệt độ

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{tính bằng cal/mol K})$$

| Cấu tử                                | a       | $b \times 10^2$ | $c \times 10^5$ | $d \times 10^8$ |
|---------------------------------------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|
| CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub> | + 0,794 | + 8,502         | - 5,016         | + 1,159         |
| CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>   | +1,625  | + 6,661         | - 3,737         | + 0,831         |
| H <sub>2</sub>                        | + 6,952 | - 0,046         | + 0,096         | - 0,021         |

**Ví dụ 2 :**

Oxyde éthylène được sản xuất bằng cách oxy hóa trực tiếp éthylène với chất xúc tác (bạc và chất mang thích hợp) trong dòng không khí. Giả sử dòng nhập liệu vào thiết bị phản ứng ở 200 °C và chứa 5% mol éthylène, 95% mol không khí. Nếu nhiệt độ dòng ra không vượt quá 260 °C thì hiệu suất chuyển hóa éthylène thành oxyde éthylène là 50% và 40% éthylène bị cháy hoàn toàn thành dioxyde carbon.

Hỏi phải rút bớt nhiệt ra môi trường ngoài là bao nhiêu cho mỗi mol éthylène để nhiệt độ không vượt quá nhiệt độ giới hạn ?

Biết :

- Nhiệt dung riêng mol trung bình của éthylène là 18 cal/g mol °C ở nhiệt độ giữa 25 và 200°C là 19 cal/g mol°C ở nhiệt độ giữa 25 và 260°C, tương tự cho oxyde éthylène là 20 và 21 cal/g mol°C ;
- Nhiệt cấu tạo ở 25°C của éthylène là 12496 cal / mol ;  
của oxyde éthylène là 12190 cal / mol ;  
của nước là -57 798 cal / mol,  
của CO<sub>2</sub> là - 94 052 cal / mol
- Áp suất thực hiện phản ứng bằng áp suất khí quyển.

**II.3.d Cân bằng hoá học**

Xét phản ứng thuận nghịch đơn giản :

Vận tốc phản ứng thuận :  $(-r_{th}) = k_1 C_A C_B$ Vận tốc phản ứng nghịch :  $(r_{ng}) = k_2 C_C C_D$ Ở điều kiện cân bằng :  $(-r_{th}) + (r_{ng}) = 0$

Hay :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B}$$

Và hằng số cân bằng  $K_C$  được định nghĩa là :  $K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B}$

Khi phản ứng ở trạng thái cân bằng, nhiệt độ và áp suất của hệ sẽ không thay đổi và sự biến đổi năng lượng tự do bằng không. Từ đó, ta có mối liên hệ giữa sự biến đổi năng lượng tự do chuẩn  $\Delta F_0$  và hằng số cân bằng  $K_C$  :

$$\Delta F_0 = -RT \ln K_C$$

Sự biến đổi năng lượng tự do chuẩn  $\Delta F_0$  là hiệu số giữa năng lượng tự do của sản phẩm và tác chất ở điều kiện chuẩn. trạng thái chuẩn được chọn sao cho tính năng lượng tự do đơn giản nhất

Phương trình Van't Hoff biểu diễn sự biến thiên của hằng số cân bằng theo nhiệt độ :

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_{r,T_0}^0}{RT^2}$$

với :  $\Delta H_R^0$  : độ biến thiên enthalpie của phản ứng ở điều kiện chuẩn.

Qua phương trình Van't Hoff, ta thấy K giảm theo sự tăng nhiệt độ của phản ứng tỏa nhiệt, còn đối với phản ứng thu nhiệt, K giảm khi nhiệt độ giảm.

Khi  $\Delta H_r^0$  độc lập với nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ từ  $T_1$  đến  $T_2$ , ta có thể viết phương trình Van't Hoff như sau :

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H_{R,T_0}^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Hoặc tính theo công thức :  $\ln K_T = -\frac{\Delta H_{R,T_0}^0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + C$

với : C là các hằng số và  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  là các hệ số của biểu thức của nhiệt dung riêng đẳng áp  $C_p$  :

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$$

### Ví dụ :

Hằng số cân bằng cho phản ứng hydrat hoá étylène thành éthanol trong pha hơi ở  $145^\circ\text{C}$  là  $K_C = 6,8 \cdot 10^{-2}$  và ở  $320^\circ\text{C}$  là  $K_C = 1,9 \cdot 10^{-3}$ . Tìm biểu thức tổng quát tính  $K_C$  theo nhiệt độ. Biết giá trị của  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  trong công thức tính  $C_p$  của éthanol, étylène và nước là :

|         | $\Delta a$ | $\Delta b (10^{-2})$ | $\Delta c (10^{-6})$ |
|---------|------------|----------------------|----------------------|
| éthanol | 6,990      | 3,9741               | 11,926               |
| étylène | 2,830      | 2,8601               | 8,726                |
| nước    | 7,256      | 0,2298               | 0,283                |



Chú ý :

$$R = 8,31 \text{ J/mol.K} = 1,987 \text{ cal/mol.K} = 0,082 \text{ at.l/mol.K}$$

## ***PHẦN II : THIẾT BỊ PHẢN ỨNG***

### ***I ĐẠI CƯƠNG***

#### ***1.1 PHÂN LOẠI THIẾT BỊ PHẢN ỨNG***

Dựa vào cách phân loại các phản ứng hóa học mà người ta phân loại các thiết bị phản ứng như sau :

##### ***1.1.a Theo pha của hệ***

- Theo bản chất pha : thiết bị phản ứng pha khí, lỏng hoặc rắn ;
- Theo số pha :
  - thiết bị phản ứng một pha (đồng thể) : pha khí hoặc lỏng,
  - thiết bị phản ứng nhiều pha (dị thể) :
    - thiết bị phản ứng hai pha : khí-lỏng, lỏng-lỏng, khí-rắn, lỏng-rắn
    - thiết bị phản ứng ba pha : khí-lỏng-rắn.
- Theo trạng thái pha : thiết bị phản ứng pha liên tục hoặc pha phân tán

##### ***1.1.b Điều kiện tiến hành quá trình***

- Theo phương thức làm việc:
  - thiết bị phản ứng gián đoạn
  - liên tục
  - bán liên tục
- Theo điều kiện nhiệt
  - thiết bị phản ứng đẳng nhiệt
  - đoạn nhiệt

##### ***1.1.c Theo điều kiện thủy động***

- Theo chiều chuyển động của các pha :
  - thiết bị phản ứng xuôi dòng, ngược dòng hoặc dòng chéo nhau
  - thiết bị phản ứng dọc trục hoặc xuyên tâm
- Theo chế độ chuyển động :
  - thiết bị phản ứng dạng ống ;
  - thiết bị phản ứng khuấy trộn hoàn toàn
  - thiết bị phản ứng nhiều ngăn.
- Theo trạng thái tầng xúc tác :
  - thiết bị phản ứng tầng xúc tác cố định ;
  - thiết bị phản ứng tầng xúc tác di động ;

- thiết bị phản ứng tầng sôi ;
- thiết bị phản ứng tầng xúc tác kéo theo

## ***1.2 PHÂN LOẠI CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG THEO PHƯƠNG THỨC LÀM VIỆC***

Tùy thuộc vào phương thức làm việc, người ta chia thiết bị phản ứng thành 3 loại :

### ***1.2.a Thiết bị phản ứng gián đoạn :***

- Định nghĩa : là thiết bị phản ứng làm việc theo từng mẻ, nghĩa là các thành phần tham gia phản ứng và các chất phụ gia (dung môi, chất trợ) hoặc các chất xúc tác được đưa tất cả vào thiết bị ngay từ thời điểm đầu. Sau thời gian nhất định, khi phản ứng đã đạt được độ chuyển hóa yêu cầu, người ta cho dừng thiết bị và tháo sản phẩm ra.
- Ưu điểm :
  - Tính linh động cao : có thể dùng thiết bị đó để thực hiện các phản ứng khác nhau tạo ra các sản phẩm khác nhau
  - Đạt độ chuyển hóa cao do có thể khống chế thời gian phản ứng theo yêu cầu
  - Chi phí đầu tư thấp do ít phải trang bị các thiết bị điều khiển tự động
- Nhược điểm :
  - Năng suất thấp do thời gian một chu kỳ làm việc dài : đòi hỏi thời gian nạp liệu, đốt nóng, làm nguội, tháo sản phẩm và làm sạch thiết bị
  - Mức độ cơ giới hóa và tự động hóa thấp
  - Khó điều chỉnh và khống chế quá trình do tính bất ổn định của phương thức làm việc gián đoạn
  - Mức độ gây độc hại hoặc nguy hiểm đối với người sản xuất cao hơn do mức độ tự động hóa thấp, người công nhân phải tiếp xúc nhiều hơn với các hóa chất
- Phạm vi ứng dụng :
  - Chỉ thích hợp với các phân xưởng năng suất nhỏ
  - Phục vụ cho mục đích sản xuất nhiều loại sản phẩm khác nhau trong cùng một thiết bị

### ***1.2.b Thiết bị phản ứng liên tục :***

- Định nghĩa : là thiết bị mà trong đó các chất tham gia phản ứng được đưa liên tục vào thiết bị và sản phẩm cũng được lấy ra liên tục. Sau thời gian khởi động thì nhiệt độ, áp suất, lưu lượng và nồng độ các chất tham gia phản ứng không thay đổi theo thời gian, thiết bị làm việc ở trạng thái ổn định
- Ưu điểm :
  - Có khả năng cơ giới hóa và tự động hóa cao
  - năng suất cao do không tốn thời gian nạp liệu và tháo sản phẩm
  - chất lượng sản phẩm ổn định do tính ổn định của quá trình
- Nhược điểm :

- Chi phí đầu tư cao, trước hết là do đòi hỏi phải trang bị các thiết bị tự động điều khiển để đảm bảo tính ổn định của quá trình
- Tính linh động thấp, ít có khả năng thực hiện các phản ứng khác nhau, tạo các sản phẩm khác nhau
- Phạm vi ứng dụng : thiết bị phản ứng liên tục được sử dụng thích hợp cho các quá trình sản xuất với năng suất lớn, chất lượng sản phẩm đảm bảo

### ***1.2.c Thiết bị phản ứng bán liên tục :***

- Định nghĩa : là thiết bị mà trong đó có thành phần chất tham gia phản ứng đưa vào gián đoạn còn các chất khác đưa vào liên tục. Sản phẩm có thể lấy ra gián đoạn hay liên tục
- Phạm vi ứng dụng : được thực hiện đối với những quá trình không có khả năng thực hiện theo phương thức liên tục, còn nếu thực hiện theo phương thức gián đoạn lại cho năng suất thấp
- ⇒ Khi tính toán thiết kế thiết bị phản ứng phải dựa trên yêu cầu của sản xuất (năng suất và chất lượng sản phẩm). Trên cơ sở các phương trình cân bằng vật chất và cân bằng nhiệt - là những phương trình toán học mô tả quan hệ giữa các thông số động học, nhiệt động và các điều kiện thực hiện quá trình với các thông số đặc trưng cho kích thước hình học của thiết bị như thể tích, chiều dài thiết bị, thời gian lưu, ... từ đó có thể tính toán các kích thước cơ bản của thiết bị.

## ***1.3 NHIỆM VỤ THIẾT KẾ THIẾT BỊ PHẢN ỨNG***

- Thiết kế một thiết bị phản ứng là xác định kích thước của thiết bị đó để đạt được hiệu suất thu sản phẩm mong muốn, đồng thời xác định nhiệt độ, áp suất và thành phần của hỗn hợp phản ứng ở điều kiện vận hành tại các phần khác nhau của thiết bị.
- Các số liệu cần thiết hay còn gọi là điều kiện thiết kế bao gồm :
  - Các dữ liệu ban đầu của dòng nguyên liệu như : lưu lượng, nhiệt độ, áp suất, thành phần các chất tham gia phản ứng, ...
  - Chế độ vận hành của thiết bị : gián đoạn hoặc liên tục, đoạn nhiệt hoặc đẳng nhiệt, ...
  - Yêu cầu về năng suất và chất lượng sản phẩm.
- Thiết kế tối ưu dựa trên nguyên liệu, chi phí ban đầu, chi phí vận hành và giá trị thương mại của sản phẩm cuối cùng

## ***1.4 CÂN BẰNG VẬT CHẤT VÀ CÂN BẰNG NHIỆT TỔNG QUÁT***

### ***1.4.a Cân bằng vật chất***

- Cân bằng vật chất cho một tác chất được viết dưới dạng tổng quát có thể áp dụng cho bất kỳ một dạng thiết bị phản ứng nào.
- Trong một phân tố thể tích  $\Delta V$  và một phân tố thời gian  $\Delta t$ , cân bằng vật chất dạng tổng quát là :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{nhập vào phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{rời khỏi phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{phản ứng trong} \\ \text{phân tổ thể tích} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{còn lại trong} \\ \text{phân tổ thể tích} \end{array} \right\} \quad (\text{III-1})$$

- Hai số hạng đầu tiên biểu diễn khối lượng tác chất vào và ra khỏi phân tổ thể tích trong khoảng thời gian  $\Delta t$  ;
- Số hạng thứ ba phụ thuộc vào vận tốc phản ứng trong phân tổ thể tích  $\Delta V$  và có dạng  $r \cdot \Delta V \cdot \Delta t$  với  $r$  - phương trình vận tốc phản ứng hóa học khi không có trở lực vật lý (gradient nhiệt độ hoặc nồng độ)
- Số hạng thứ tư biểu diễn lượng tác chất còn lại trong phân tổ thể tích  $\Delta V$  sau khoảng thời gian  $\Delta t$  phản ứng ;
- phương trình (5-1) có thể tính theo khối lượng hoặc theo mol.

### ***I.4.b Cân bằng nhiệt***

- Cân bằng nhiệt nhằm mục đích xác định nhiệt độ tại mỗi điểm trong thiết bị phản ứng (hay tại mỗi thời điểm nếu thiết bị hoạt động gián đoạn) để xác định đúng vận tốc tại điểm đó.
- Trong một phân tổ thể tích  $\Delta V$  và một phân tổ thời gian  $\Delta t$ , phương trình cân bằng nhiệt tổng quát cho thiết bị phản ứng là :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Nhiệt do tác chất} \\ \text{mang vào phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Nhiệt do tác chất} \\ \text{mang ra khỏi} \\ \text{phân tổ thể tích} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Nhiệt trao đổi} \\ \text{với môi trường} \\ \text{bên ngoài} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Nhiệt tích tụ} \\ \text{lại trong phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} \quad (\text{III-2})$$

- Dạng của phương trình (III-1) và (III-2) phụ thuộc vào loại thiết bị phản ứng và phương pháp vận hành. Trong nhiều trường hợp, một hoặc nhiều số hạng của phương trình trên sẽ không có. Quan trọng hơn là khả năng giải các phương trình còn phụ thuộc vào các giả thiết về điều kiện khuấy trộn hay khuếch tán trong thiết bị phản ứng. Điều này giải thích ý nghĩa của việc phân loại thiết bị phản ứng thành 2 dạng chính : dạng khuấy trộn và dạng ống.

## ***II MÔ TẢ MỘT SỐ DẠNG THIẾT BỊ PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ CƠ BẢN***

### ***II.1 Thiết bị phản ứng liên tục***

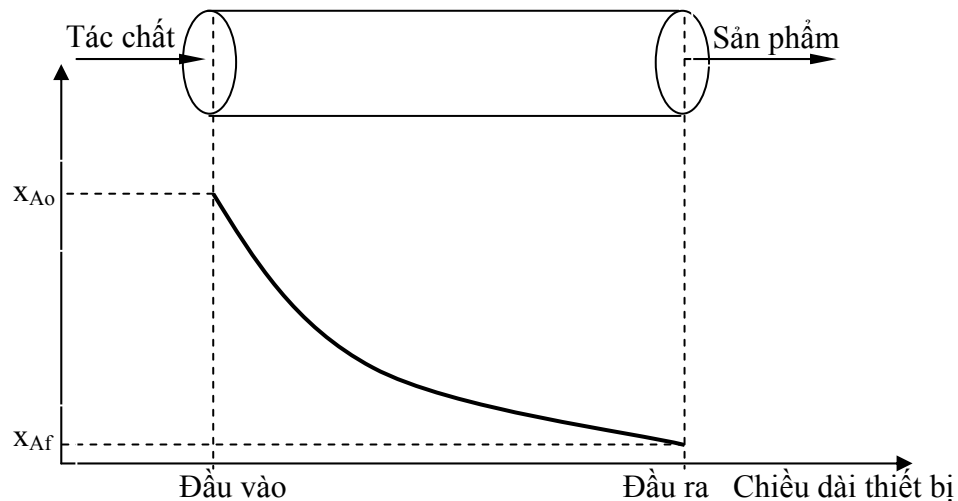
Đối với dạng thiết bị này, ta phân thành 2 loại cơ bản :

#### ***II.1.a Thiết bị phản ứng dạng ống :***

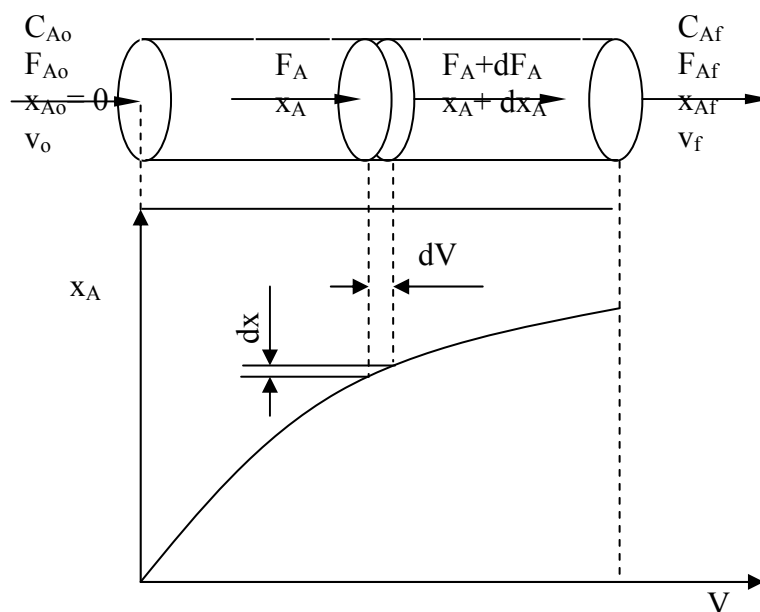
- Trong thiết bị phản ứng dạng ống, nguyên liệu được nhập vào một đầu của ống hình trụ và dòng sản phẩm ra ở đầu kia ;

- Do thiết bị dạng này thường hoạt động ở trạng thái ổn định, không có sự khuấy trộn theo phương dọc trục nên tính chất của dòng chảy thay đổi từ điểm này đến điểm khác chỉ do quá trình phản ứng. Vì vậy, người ta giả thiết rằng trong thiết bị dạng này, tính chất của các phân tử trên cùng một tiết diện là như nhau và không thay đổi theo thời gian ;
- Chúng ta có sơ đồ đơn giản của thiết bị phản ứng dạng ống như hình vẽ bên dưới. Từ đó có thể biểu diễn sự phụ thuộc của nồng độ tác chất được xét vào chiều dài của thiết bị phản ứng là một đường cong liên tục và giảm dần từ đầu vào đến đầu ra của thiết bị.

Sơ đồ đơn giản của thiết bị phản ứng dạng ống



- Thiết bị phản ứng dạng này thường sử dụng 1 trong 3 loại tầng xúc tác sau : tầng xúc tác cố định, di động và kéo theo.
- Về phương diện động học, chúng ta có thể mô tả thiết bị phản ứng dạng ống theo sơ đồ sau :



- Phương trình (III-1) và (III-2) có thể được viết cho một đơn nguyên thể tích  $\Delta V$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{nhập vào phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{rời khỏi phân} \\ \text{tổ thể tích} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{phản ứng trong} \\ \text{phân tổ thể tích} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Lượng tác chất} \\ \text{còn lại trong} \\ \text{phân tổ thể tích} \end{array} \right\} \quad (\text{III-1})$$

- Đối với phương trình (III-1) :

- Số hạng thứ nhất là  $F_{A_0} \cdot (1 - x_A) \cdot \Delta t$  ;
- Nếu độ chuyển hóa khi ra khỏi phân tổ thể tích là  $x_A + \Delta x_A$  thì số hạng thứ hai là :  $F_{A_0} \cdot (1 - x_A - \Delta x_A) \cdot \Delta t$  ;
- Số hạng thứ ba là  $(-r_A) \cdot \Delta V \cdot \Delta t$  ;
- Số hạng thứ tư bằng 0 vì quá trình ở trạng thái ổn định.

Vậy phương trình (5-1) được viết là :

$$F_{A_0} \cdot (1 - x_A) \cdot \Delta t - F_{A_0} \cdot (1 - x_A - \Delta x_A) \cdot \Delta t - (-r_A) \cdot \Delta V \cdot \Delta t = 0$$

Hay :  $F_{A_0} \cdot \Delta x_A - (-r_A) \cdot \Delta V = 0$

Chia 2 vế cho  $\Delta V$  và lấy giới hạn khi cho  $\Delta V \rightarrow 0$ , ta có :

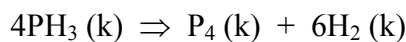
$$\frac{dx_A}{dV} = \frac{(-r_A)}{F_{A_0}}$$

Vì  $F_{A_0}$  là lưu lượng ban đầu của tác chất nên không đổi, lấy tích phân theo  $x_A$  từ  $x_{A1}$  đến  $x_{A2}$  ta có :

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (\text{VI-1})$$

### **Ví dụ 1 :**

Phản ứng phân hủy pha khí đồng thể ở  $650^\circ\text{C}$  :



Đây là phản ứng bậc một với phương trình vận tốc là :  $(-r_{\text{PH}_3}) = (10 \text{ h}^{-1}) C_{\text{PH}_3}$

Tim thể tích bình phản ứng dạng ống hoạt động ở  $650^\circ\text{C}$  và 4,6 at để đạt độ chuyển hóa là 80% với lưu lượng dòng nguyên liệu phosphin tinh chất ban đầu là 2 kmol/h.

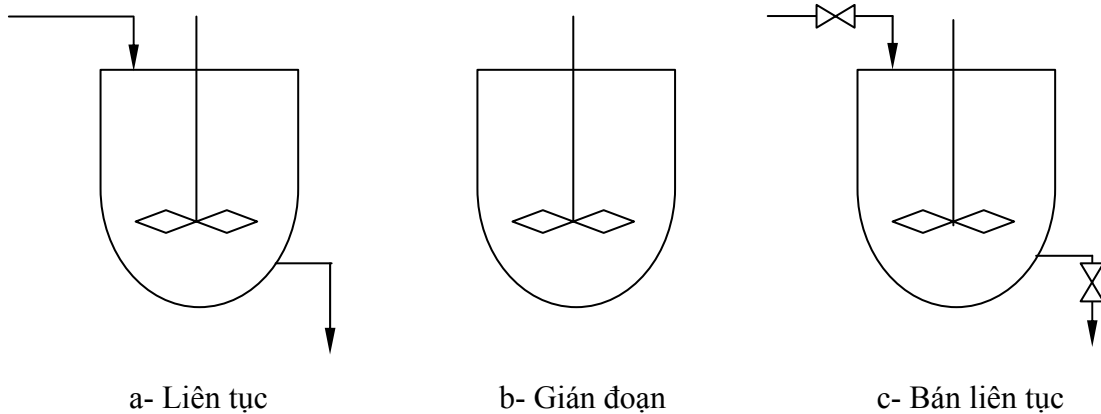
### **Ví dụ 2 :**

Xác định thể tích thiết bị phản ứng dạng ống để sản xuất 30 000 tấn étylène/ năm từ quá trình nhiệt phân (pyrolyse) étane nguyên chất. Biết :

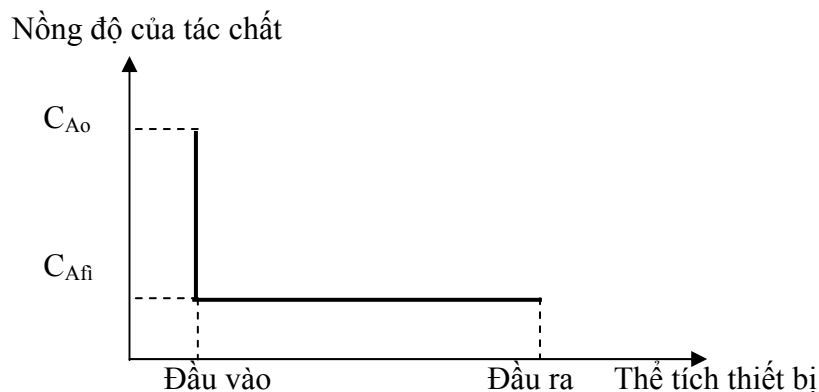
- Phản ứng bậc một, không thuận nghịch ;
- Độ chuyển hóa đạt 80% ;
- Thiết bị phản ứng đẳng nhiệt vận hành ở  $1100^{\circ}\text{C}$  và 6 at ;
- Ở 1000K, hằng số vận tốc  $k = 0,072 \text{ s}^{-1}$  và năng lượng hoạt hoá của phản ứng là 82 kcal/gmol.

### II.1.b Thiết bị phản ứng dạng khuấy trộn lý tưởng

- Có 3 cách vận hành : liên tục (ổn định) , gián đoạn và bán liên tục.



- Được đặc trưng bằng quá trình khuấy trộn là hoàn toàn, do đó hỗn hợp phản ứng đồng nhất về nhiệt độ và thành phần trong tất cả các phần của thiết bị và giống dòng ra của sản phẩm. Điều này có ý nghĩa là phân tố thể tích  $\Delta V$  trong các phương trình cân bằng có thể được lấy là thể tích  $V$  của toàn thiết bị.
- Người ta giả thiết rằng ở đầu vào của thiết bị phản ứng, nồng độ của tác chất giảm một cách đột ngột và đúng bằng nồng độ của mọi điểm trong toàn thể tích của thiết bị và nồng độ của dòng sản phẩm ra. Ta có thể biểu diễn sự thay đổi nồng độ của tác chất từ đầu vào đến đầu ra của thiết bị là một đường gấp khúc như sau :





### II.1.b.1 Thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định :

- Xét trường hợp đơn giản chỉ có một dòng nhập liệu và một dòng sản phẩm và tính chất của các dòng này không thay đổi theo thời gian, như vậy :
  - Hai số hạng đầu trong phương trình cân bằng là không đổi : Lượng tác chất nhập vào thể tích V của thiết bị phản ứng là  $F_{A_0}(1-x_{A_0}).\Delta t$  và lượng tác chất ra khỏi thiết bị phản ứng là  $F_{A_0}(1-x_{A_f}).\Delta t$  ;
  - Vì hỗn hợp phản ứng trong bình có nhiệt độ và thành phần đồng nhất, nên vận tốc phản ứng là không đổi và được xác định với nhiệt độ và thành phần của dòng sản phẩm và bằng  $(-r_A).V.\Delta t$  ;
  - Vì thiết bị phản ứng hoạt động liên tục và ổn định nên không có sự tích tụ tác chất trong thiết bị, vì vậy số hạng thứ tư bằng 0 ;
- Vậy phương trình vật chất viết cho thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định trong khoảng thời gian  $\Delta t$  là :

$$F_{A_0}(1-x_{A_0}).\Delta t - F_{A_0}(1-x_{A_f}).\Delta t - (-r_A).V.\Delta t = 0$$

Hay :

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{V}{vC_{A_0}} = \frac{x_{A_f} - x_{A_0}}{(-r_A)_f} \quad (\text{IV} - 2)$$

trong đó :  $x_{A_0}$  và  $x_{A_f}$  - Độ chuyển hóa của tác chất trước khi vào thiết bị và sau khi ra khỏi thiết bị ;

$v$  - lưu lượng của dòng nguyên liệu (l/h)

Nếu dòng nguyên liệu chứa cấu tử A hoàn toàn chưa chuyển hóa, nghĩa là  $x_{A_0} = 0$  thì :

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{x_{A_f}}{(-r_A)_f} \quad (\text{IV} - 3)$$

- Để xác định nhiệt độ của dòng sản phẩm nhằm tính vận tốc phản ứng, ta tính phương trình cân bằng nhiệt cho toàn thể tích hỗn hợp phản ứng V. Muốn vậy, trước hết ta chọn trạng thái chuẩn (nhiệt độ, áp suất, thành phần) để tính enthalpie.
  - Giả sử enthalpie (J/kg) so với trạng thái chuẩn của dòng nguyên liệu là  $H_0$  và của dòng sản phẩm là  $H_f$ . Gọi m là tổng lưu lượng của dòng nguyên liệu (kg/s) (cũng chính bằng tổng lưu lượng của dòng sản phẩm). Do vậy, số hạng thứ nhất và thứ hai của phương trình cân bằng nhiệt sẽ là  $m.H_0.\Delta t$  và  $m.H_f.\Delta t$  ;
  - Số hạng thứ ba là nhiệt trao đổi với môi trường bên ngoài được biểu diễn theo nhiệt độ môi trường ngoài  $T_n$ , nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng  $T_f$ , hệ số truyền nhiệt tổng quát K và diện tích bề mặt truyền nhiệt S với biểu thức :

$$K.S (T_n - T_f). \Delta t$$

- Số hạng thứ tư bằng 0.

- Vậy phương trình cân bằng nhiệt là :

$$m.H_0.\Delta t - m.H_f.\Delta t + K.S (T_n - T_f). \Delta t = 0$$

Hay :

$$m (H_0 - H_f) + K.S (T_n - T_f) = 0 \quad (\text{IV} - 4)$$

- Nhiệt phản ứng  $\Delta H_R$  và vận tốc phản ứng ( $-r_A$ ) không xuất hiện trực tiếp trong (IV-4) nhưng ảnh hưởng của các đại lượng này được phản ánh trong sự sai biệt về enthalpie giữa dòng nguyên liệu và dòng sản phẩm theo công thức :

$$H_f - H_0 = C_p (T_f - T_0) + (x_{Af} - x_{A0}) \cdot \Delta H_R \cdot F_{A0} / m \quad , \text{kJ/kg} \quad (\text{IV-5})$$

Thay  $(x_{Af} - x_{A0})$  từ phương trình (IV-2) vào (IV-5), ta được :

$$H_f - H_0 = C_p (T_f - T_0) + (-r_A) \cdot \Delta H_R \cdot V / m \quad (\text{IV-6})$$

- Kết hợp (IV-4) và (IV-5), ta được :

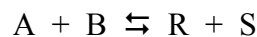
$$m (T_0 - T_f) C_p - (x_{Af} - x_{A0}) \cdot \Delta H_R \cdot F_{A0} + K \cdot S (T_n - T_f) = 0 \quad (\text{IV-7})$$

- Kết hợp (IV-4) và (IV-6), ta được :

$$m (T_0 - T_f) C_p - (-r_A) \cdot \Delta H_R \cdot V + K \cdot S (T_n - T_f) = 0 \quad (\text{IV-8})$$

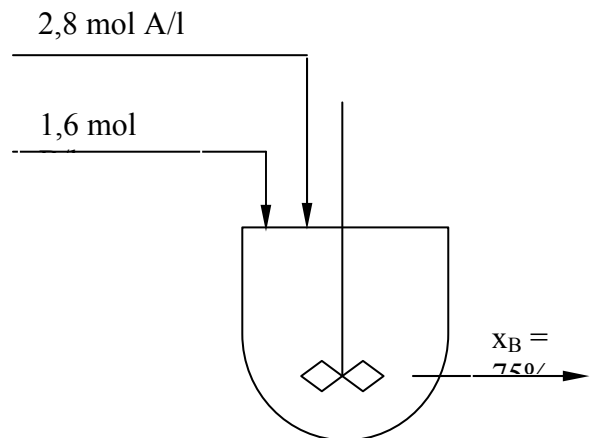
### Ví dụ 1 :

Xét phản ứng pha lỏng, thuận nghịch :



với  $k_1 = 7$  lít/mol.ph và  $k_2 = 3$  lít/mol.ph được thực hiện trong bình phản ứng dạng khuấy trộn hoạt động ổn định có thể tích 120 lít.

Hai dòng nguyên liệu : một dòng chứa 2,8mol A/l, một dòng chứa 1,6mol B/l được đưa vào bình phản ứng với lưu lượng thể tích bằng nhau để đạt độ chuyển hóa của B giới hạn là 75%. Xác định lưu lượng của mỗi dòng.



### Ví dụ 2 :

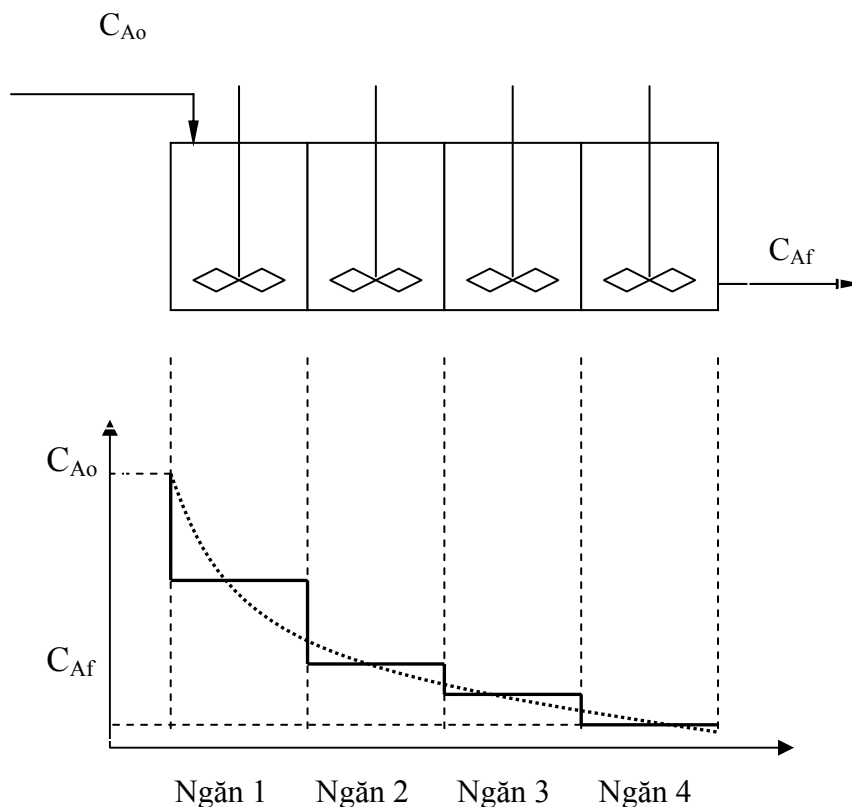
Từ số liệu thực nghiệm sau đây, tìm phương trình vận tốc phù hợp cho phản ứng phân hủy pha khí :  $A \Rightarrow R + S$  xảy ra đẳng nhiệt, đẳng áp trong thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định :

| Thí nghiệm số                      | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    |
|------------------------------------|-------|------|------|------|------|
| $\tau = \frac{V}{v}$ , ph          | 0,423 | 5,10 | 13,5 | 44,0 | 192  |
| $x_A$ (với $C_{A0} = 0,002$ mol/l) | 0,22  | 0,63 | 0,75 | 0,88 | 0,96 |

với  $\tau$  là thời gian phản ứng

### II.1.c Thiết bị phản ứng nhiều ngăn (étagé)

- Đặc điểm :
  - vận hành liên tục ;
  - gồm nhiều ngăn, mỗi ngăn có lắp cánh khuấy để khuấy trộn liên tục và hỗn hợp phản ứng sẽ chuyển động từ ngăn đầu đến ngăn cuối nhờ chảy tràn. Vì vậy có thể xem đây là hệ nhiều bình phản ứng khuấy trộn liên tục mắc nối tiếp và nồng độ của tác chất trong mỗi ngăn là như nhau và giảm dần từ ngăn đầu đến ngăn cuối. Hay nói một cách khác độ chuyển hóa của tác chất trong mỗi ngăn là như nhau nhưng tăng dần từ ngăn đầu đến ngăn cuối.
- Nếu số ngăn tăng đến vô cực thì thể tích  $v_i$  của mỗi ngăn sẽ giảm đến tối thiểu sao cho tổng thể tích là không đổi. Lúc đó, sự biến thiên nồng độ của tác chất giữa hai ngăn liên tiếp nhau là rất bé và ta có thể vẽ một đường liên tục thay cho đường gấp khúc để biểu diễn sự biến thiên nồng độ của tác chất từ ngăn đầu đến ngăn cuối. Do đó, dạng thiết bị phản ứng này được xem là dạng trung gian giữa thiết bị phản ứng dạng ống và dạng khuấy trộn liên tục.
- Sơ đồ :

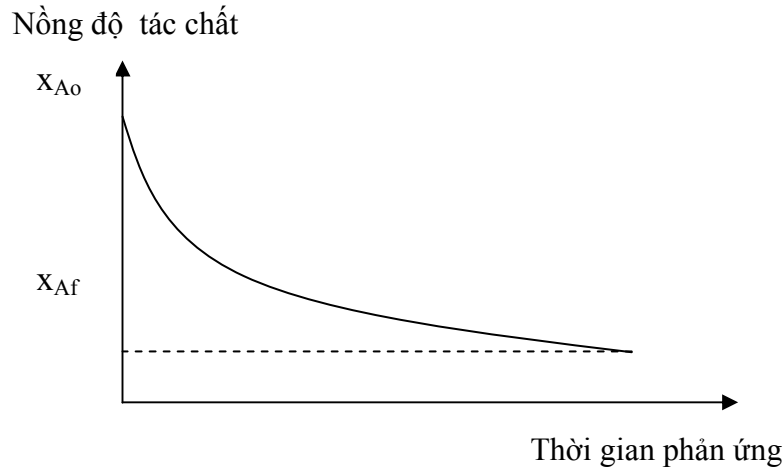


Ta sẽ xét dạng thiết bị phản ứng này trong phần nhiều bình phản ứng khuấy trộn liên tục.

## II.2 Thiết bị phản ứng gián đoạn

### II.2.a Thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động gián đoạn :

- Đặc điểm :
  - Trong quá trình hoạt động gián đoạn không có dòng vào và dòng ra ;
  - Các tính chất của hỗn hợp phản ứng sẽ thay đổi : nồng độ của tác chất giảm dần và độ chuyển hóa tăng dần theo thời gian .



- Vì vậy, trong phương trình cân bằng vật chất :
  - Hai số hạng đầu tiên bằng không ;
  - Lượng chất tham gia phản ứng trong khoảng thời gian  $\Delta t$  là  $(-r_A).V.\Delta t$  ;
  - Gọi  $\Delta N_A$  là số mol A tích lũy trong hỗn hợp phản ứng trong khoảng thời gian  $\Delta t$  ;
- Vậy phương trình cân bằng vật chất được viết là :

$$-(-r_A).V.\Delta t = \Delta N_A$$

- Ta chia cả hai vế cho  $\Delta t$  và lấy giới hạn khi  $\Delta t \rightarrow 0$  :

$$-(-r_A)V = \frac{dN_A}{dt}$$

$$-(-r_A)V = \frac{d[N_{A_0}(1-x_A)]}{dt} = -N_{A_0} \frac{dx_A}{dt}$$

$$(-r_A)V = N_{A_0} \frac{dx_A}{dt} \quad (\text{IV - 9})$$

Sắp xếp lại và lấy tích phân, ta được :

$$t = N_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)V} \quad (\text{IV - 10})$$

Đây là phương trình tổng quát xác định thời gian cần thiết để đạt độ chuyển hóa của tác chất là  $x_A$  trong quá trình đẳng nhiệt hoặc không đẳng nhiệt. Thể tích của hỗn hợp phản

ứng và vận tốc phản ứng vẫn nằm trong dấu tích phân bởi vì nói chung cả hai đại lượng này thay đổi theo thời gian.

Nếu thể tích của hỗn hợp phản ứng không đổi ta có :

$$t = \frac{N_{A_0}}{V} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (\text{IV - 11})$$

Còn đối với các phản ứng trong đó hỗn hợp phản ứng thay đổi thể tích tỉ lệ với độ chuyển hóa thì :

$$t = N_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)V_0(1 + \alpha_A x_A)} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)(1 + \alpha_A x_A)} \quad (\text{IV - 12})$$

Các phương trình (IV-9), (IV-10), (IV-11), (IV-12) đều có thể áp dụng cho cả trường hợp đẳng nhiệt và không đẳng nhiệt. Trong trường hợp không đẳng nhiệt, ta phải thiết lập phương trình cân bằng nhiệt.

Trong trường hợp này :

- Hai số hạng đầu của phương trình bằng không ;
- Nhiệt trao đổi với môi trường bên ngoài :  $K.S.(T_n - T_f). \Delta t$  ;
- Nhiệt tích tụ trong hỗn hợp phản ứng được biểu diễn bằng sự biến đổi năng lượng theo thời gian do sự biến đổi thành phần và nhiệt độ của hỗn hợp :
  - Nhiệt tích tụ từ sự biến đổi thành phần là do nhiệt phản ứng và được tính bằng :  $(\Delta H^0_R).(-r_A).V.\Delta t$  ;
  - Nhiệt tích tụ từ sự biến đổi nhiệt độ  $\Delta T$  (trong khoảng thời gian  $\Delta t$ ) là  $m.C_p.\Delta T$  với  $m$  - khối lượng của hỗn hợp phản ứng  
 $C_p$  - nhiệt dung riêng của hỗn hợp phản ứng

- Vậy phương trình cân bằng nhiệt được viết là :

$$K.S.(T_n - T_f).\Delta t = (\Delta H^0_R).(-r_A).V.\Delta t + m.C_p.\Delta T$$

Ta chia cả hai vế cho  $\Delta t$  và lấy giới hạn khi  $\Delta t \rightarrow 0$ , ta được :

$$m.C_p \cdot \frac{dT}{dt} = -(-r_A).\Delta H^0_R.V + K.S.(T_n - T_f) \quad (\text{IV - 13})$$

### Ví dụ :

Ông C.E. Lees và D.F.Othmer đã nghiên cứu phản ứng tạo ester acetat butyl trong một bình phản ứng hoạt động gián đoạn ở  $100^\circ\text{C}$  với chất xúc tác là acide sulfuric. Dòng nguyên liệu ban đầu chứa 4,97 mol butanol / mol acide acetic. Phương trình vận tốc ở điều kiện trên được xác định là :  $(-r_A) = k C_A^2$

với :  $(-r_A)$  - vận tốc phản ứng, mol/ml.ph

$C_A$  - nồng độ của acide acetic, mol/ml

Hằng số vận tốc phản ứng ở điều kiện trên là  $k = 17,4$  ml/mol.ph ;

Khối lượng riêng ở  $100^\circ\text{C}$  của :

Acide acetic = 0,958 g/ml

Butanol = 0,742 g/ml

Ester acetat butyl = 0,796 g/ml

Mặc dầu khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng thay đổi theo độ chuyển hóa nhưng do sử dụng lượng thừa butanol nên sự thay đổi này bé. Do đó, giả sử khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng không đổi và bằng 0,75 g/ml.

- a- Tính thời gian cần thiết để đạt độ chuyển hóa của tác chất giới hạn là 50% ;
- b- Xác định khối lượng hỗn hợp nguyên liệu ban đầu cần nạp vào bình phản ứng để đạt năng suất trung bình thu ester là 100 kg/h và xác định thể tích bình phản ứng. Biết rằng thời gian gián đoạn giữa hai mẻ là 30 phút.

### III ÁP DỤNG PHƯƠNG TRÌNH THIẾT KẾ

- Để thực hiện một phản ứng theo những điều kiện cho trước, chúng ta có thể dùng nhiều loại thiết bị phản ứng khác nhau như : thiết bị phản ứng dạng ống, thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động liên tục hoặc gián đoạn hoặc hệ nhiều thiết bị phản ứng mắc nối tiếp hoặc song song.
- Hai thông số thiết kế ảnh hưởng đến tính kinh tế của quá trình là thể tích của thiết bị phản ứng và hiệu suất thu các sản phẩm. Với một thiết bị phản ứng có kết cấu và thể tích thích hợp sẽ cho hiệu suất thu sản phẩm chính cực đại, đồng thời hạn chế lượng sản phẩm phụ là cực tiểu.
- Trong chương này, ta sẽ so sánh các phương án thiết kế thiết bị phản ứng khác nhau cho thiết bị đơn hoặc cho hệ nhiều thiết bị phản ứng.

#### III.1 SO SÁNH CÁC THIẾT BỊ PHẢN ỨNG ĐƠN

##### III.1.a Thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định và thiết bị phản ứng dạng ống với phản ứng bậc một và bậc hai

- Dạng phương trình vận tốc tổng quát :

$$(-r_A) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = kC_A^n$$

với n biến đổi bất kỳ từ 0 ÷ 3

- Với hai dạng thiết bị phản ứng này, độ chuyển hóa là hàm của lưu lượng nguyên liệu, thành phần nguyên liệu, bậc phản ứng và hệ số biến đổi thể tích.
- Ta tính thời gian lưu  $\mathfrak{T}$  đối với thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định :

$$\mathfrak{T}_{kh} = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0} \cdot V}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} \cdot x_A}{(-r_A)} = \frac{1}{k \cdot C_{A0}^{n-1}} \cdot \frac{x_A \cdot (1 + \alpha x_A)^n}{(1 - x_A)^n}$$

- Đối với thiết bị phản ứng dạng ống :

$$\mathfrak{T}_0 = \frac{V}{v} = \frac{C_{A0} \cdot V}{F_{A0}} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = \frac{1}{k \cdot C_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{(1 + \alpha x_A)^n dx_A}{(1 - x_A)^n}$$

Chia hai phương trình, về theo về ta được :

$$\frac{(\mathfrak{T} \cdot C_{A0}^{n-1})_{kh}}{(\mathfrak{T} \cdot C_{A0}^{n-1})_0} = \frac{\left( \frac{C_{A0}^n \cdot V}{F_{A0}} \right)_{kh}}{\left( \frac{C_{A0}^n \cdot V}{F_{A0}} \right)_0} = \frac{\left[ x_A \cdot \frac{(1 + \alpha x_A)^n}{(1 - x_A)^n} \right]_{kh}}{\left[ \int_0^{x_A} \frac{(1 + \alpha x_A)^n}{(1 - x_A)^n} dx_A \right]_0} \quad (V-1)$$

Nếu khối lượng riêng không đổi, thể tích sẽ không đổi và  $\alpha = 0$ , ta có :

$$\frac{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{kh}}{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{\delta}} = \frac{\left[ \frac{x_A}{(1-x_A)^n} \right]_{kh}}{\left[ \int_0^{x_A} \frac{1}{(1-x_A)^n} dx_A \right]_{\delta}}$$

Lấy tích phân, với  $n \neq 1$ :

$$\frac{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{kh}}{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{\delta}} = \frac{\left[ \frac{x_A}{(1-x_A)^n} \right]_{kh}}{-\frac{1}{1-n} \left[ (1-x_A)^{n-1} \right]_{\delta}} \quad (V-2)$$

với  $n = 1$ :

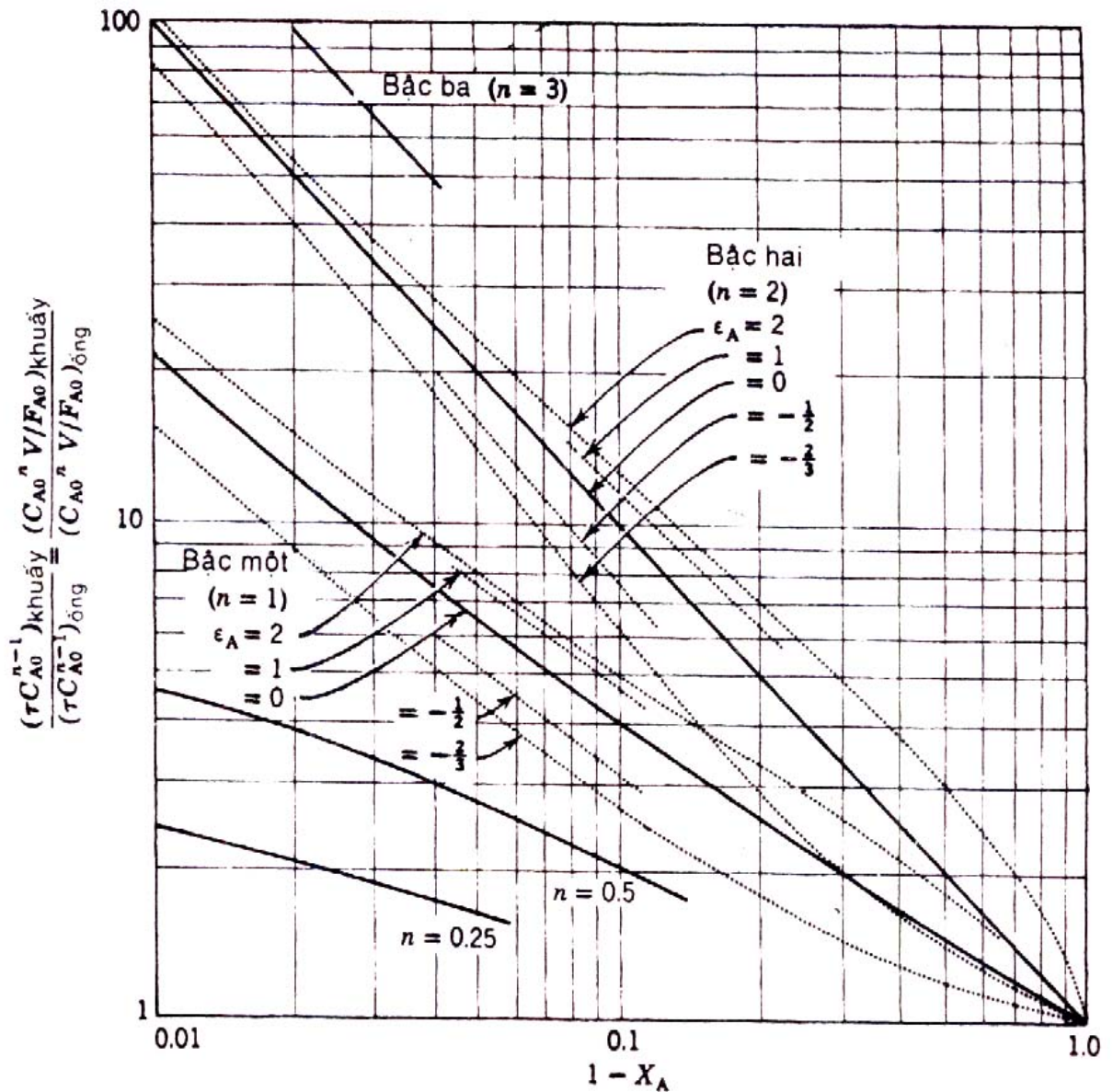
$$\frac{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{kh}}{(\mathfrak{I}.C_{A_0}^{n-1})_{\delta}} = \frac{\left( \frac{x_A}{1-x_A} \right)_{kh}}{-\ln(1-x_A)_{\delta}}$$

Phương trình (V-1) và (V-2) được biểu diễn bằng đồ thị trên hình (4-1). Với cùng nồng độ nguyên liệu ban đầu  $C_{A_0}$  và lưu lượng nguyên liệu  $F_{A_0}$ , tung độ của giản đồ sẽ cho ta trực tiếp tỉ số thể tích của hai dạng thiết bị phản ứng trên.

#### **Hình 4.1:**

So sánh hoạt động của TBPU khuấy trộn hoạt động ổn định và TBPU dạng ống cho phản ứng bậc n. Với cùng điều kiện nạp liệu, trục tung cho giá trị tỉ số  $V_{kh}/V_{\delta}$





### III.1.b Ảnh hưởng của sự biến đổi tỉ lệ nồng độ ban đầu của tác chất trong phản ứng bậc hai

Với phản ứng bậc hai loại :  $A + B \Rightarrow$  sản phẩm , phương trình vận tốc là :

$$(-r_A) = (-r_B) = k \cdot C_A \cdot C_B$$

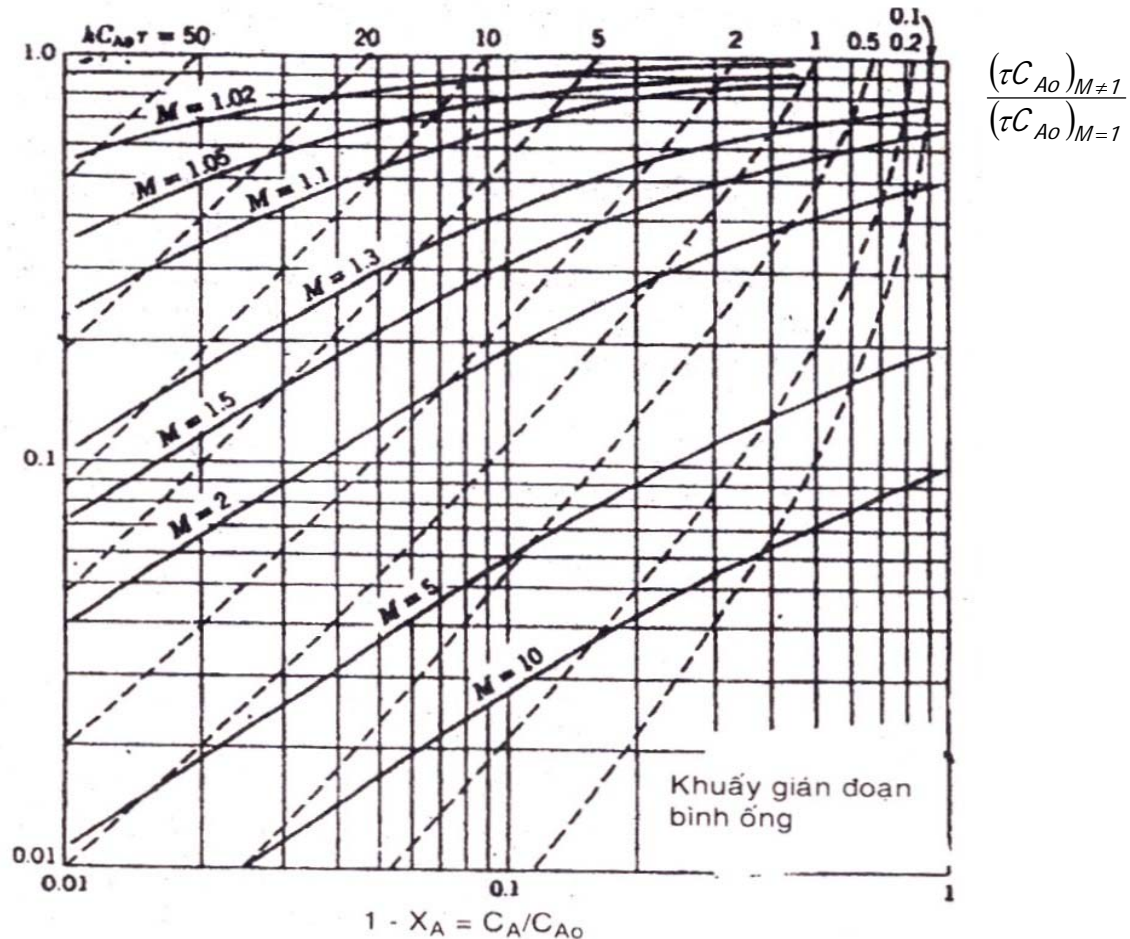
Hình (4-1) cho phép ta so sánh thể tích của hai loại thiết bị khi nồng độ ban đầu của hai tác chất bằng nhau. Tuy nhiên trong thực tế, nồng độ ban đầu của hai tác chất thường không bằng nhau. Tỉ lệ tối ưu phụ thuộc vào các yếu tố như : chi phí phân tách sản phẩm ra khỏi tác chất chưa phản ứng, chi phí hồi lưu tác chất, ...

Với  $M = C_{B0} / C_{A0} > 1$  và  $\alpha = 0$  , thời gian lưu của tác chất trong thiết bị phản ứng dạng ống là :

$$\mathfrak{S}_{M \neq 1} = \left( \frac{C_{A_0} \cdot V}{F_{A_0}} \right) = \frac{1}{kC_{A_0} \cdot (M-1)} \cdot \ln \frac{M-x_A}{M(1-x_A)}$$

$$\mathfrak{S}_{M=1} = \left( \frac{C_{A_0} \cdot V}{F_{A_0}} \right) = \frac{1}{kC_{A_0}} \cdot \frac{x_A}{1-x_A}$$

Hình (4-2) cho ta so sánh sự hoạt động của thiết bị phản ứng dạng ống với các giá trị khác nhau của  $C_{A_0}$ ,  $F_{A_0}$ ,  $M$  và  $x_A$  với  $\alpha = 0$ .



**Hình 4.2:**

TBPU khuấy trộn hoạt động gián đoạn hoặc TBPU dạng ống. Áp dụng cho phản ứng bậc 2:  $A+B \rightarrow \text{Sản phẩm}$ ;  $(-r_A) = kC_A C_B$ ,  $\alpha=0$ , chịu ảnh hưởng bởi tỉ số  $M = C_{B_0}/C_{A_0}$ . Với cùng  $C_{A_0}$ ,  $N_{A_0}$ , trực tung cho giá trị tỉ số  $V_{M \neq 1}/V_{M=1}$  hay  $\tau_{M \neq 1}/\tau_{M=1}$

Với thiết bị phản ứng dạng khuấy trộn, hoạt động ổn định :

$$\mathfrak{S}_{M \neq 1} = \left( \frac{C_{A_0} \cdot V}{F_{A_0}} \right) = \frac{x_A}{kC_{A_0} \cdot (1-x_A)(M-x_A)}$$

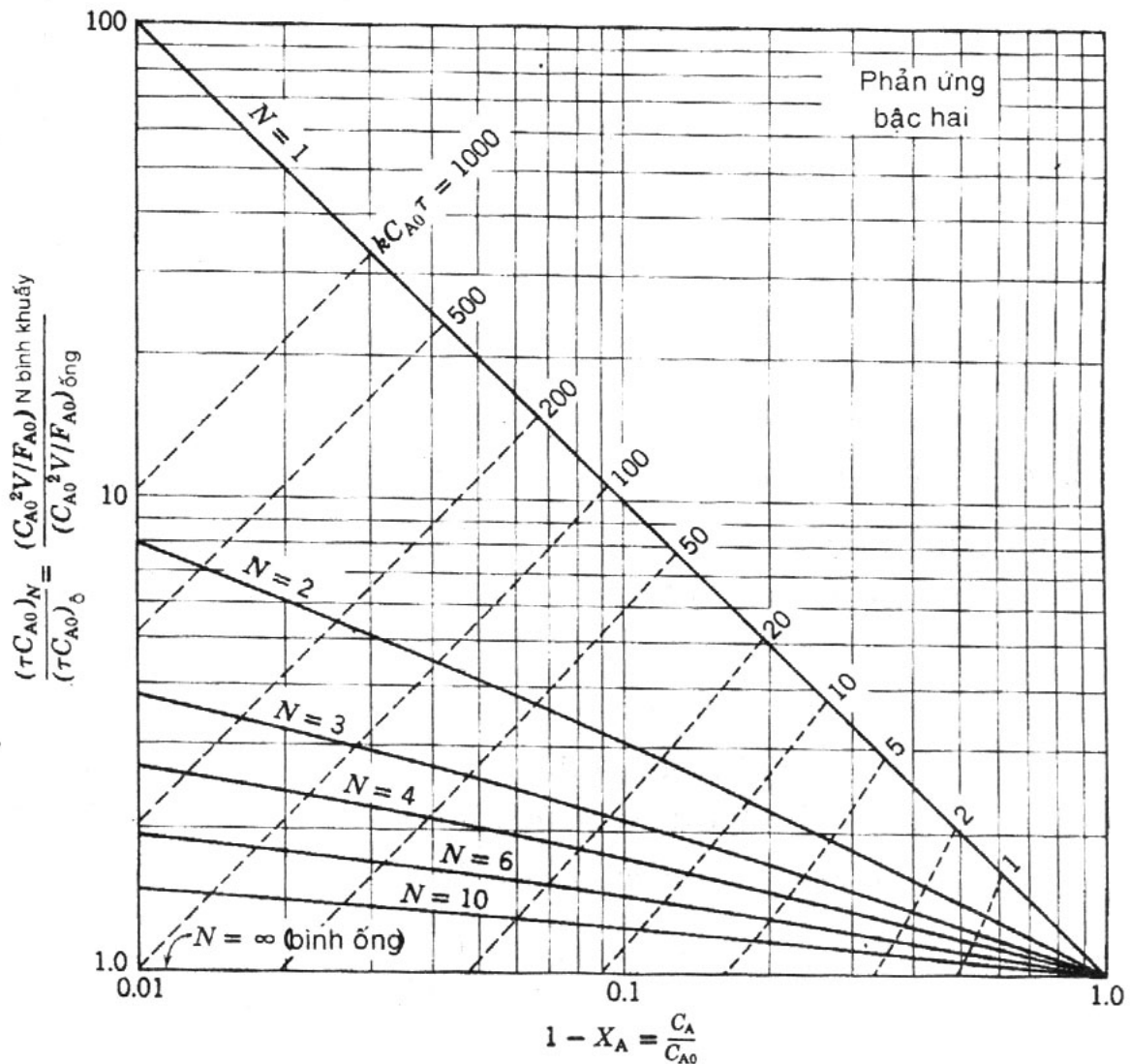
$$\mathfrak{S}_{M=1} = \left( \frac{C_{A_0} \cdot V}{F_{A_0}} \right) = \frac{x_A}{kC_{A_0} (1-x_A)^2}$$

Hình (4-3) cho ta so sánh sự hoạt động của thiết bị phản ứng dạng khuấy trộn, hoạt động ổn định với các giá trị khác nhau của  $C_{A0}$ ,  $F_{A0}$ ,  $M$  và  $x_A$  với  $\alpha = 0$ . Với cùng điều kiện  $F_{A0}$  và  $C_{A0}$ , tung độ của hai hình (4-2) và (4-3) cho ta tỉ số của hai loại thiết bị.

**Hình 4.3:**

TBPU khuấy trộn hoạt động ổn định - Áp dụng cho phản ứng bậc 2:  $A + B \rightarrow$  Sản phẩm

$(-r_A) = kC_A C_B$ ,  $\alpha = 0$  chịu ảnh hưởng bởi tỉ số  $M = C_{B0}/C_{A0}$ . Với cùng  $C_{A0}$ ,  $N_{A0}$  trục tung cho giá trị tỉ số  $V_{M \neq 1}/V_{M=1}$  hay  $\tau_{M \neq 1}/\tau_{M=1}$



**Ví dụ :**

Phản ứng pha lỏng :  $A + B \Rightarrow$  sản phẩm với phương trình vận tốc là :

$$(-r_A) = (500 \text{ l/mol.ph}) C_A \cdot C_B$$

được thực hiện trong thiết bị phản ứng dạng ống vận hành trong các điều kiện sau :

- thể tích thiết bị :  $V = 0,1 \text{ l}$  ;
- lưu lượng thể tích của nguyên liệu :  $v = 0,05 \text{ l/ph}$  ;
- nồng độ của tác chất trong nguyên liệu :  $C_{B0} = C_{A0} = 0,01 \text{ mol/l}$

Hãy :

- a- Xác định độ chuyển hóa của tác chất ?
- b- Với cùng vận tốc và độ chuyển hóa, tìm thể tích của thiết bị dạng khuấy trộn, hoạt động ổn định ?
- c- Với cùng vận tốc, tính độ chuyển hóa có thể đạt được trong thiết bị dạng khuấy trộn có cùng thể tích với thiết bị dạng ống ?

Khi thay đổi dòng tỉ lệ nồng độ ban đầu của tác chất trong nguyên liệu :  $C_{B_0} = 0,015$  mol/l và  $C_{A_0} = 0,010$  mol/l, hãy tính :

- d- Với cùng lưu lượng nguyên liệu nạp vào, tìm độ chuyển hóa của A trong thiết bị dạng ống ban đầu ?
- e- Với cùng độ chuyển hóa ban đầu, tìm tỉ lệ tăng năng suất ứng với dòng nguyên liệu mới ?
- f- Tìm lưu lượng nguyên liệu cần thiết nạp vào cho thiết bị phản ứng dạng khuấy trộn, hoạt động ổn định có  $V = 100$  l, độ chuyển hóa của tác chất giới hạn là 99% ?

### III.2 HỆ NHIỀU THIẾT BỊ PHẢN ỨNG

#### III.2.a Thiết bị phản ứng dạng ống mắc nối tiếp và / hoặc mắc song song

##### III.2.a.1 Mắc nối tiếp

Xét  $j$  thiết bị phản ứng dạng ống mắc nối tiếp và gọi  $x_1, x_2, \dots, x_j$  là độ chuyển hóa của tác chất A khi rời khỏi thiết bị phản ứng 1, 2, ...,  $j$ .

Từ cân bằng vật chất dựa trên lưu lượng mol của A vào thiết bị phản ứng đầu tiên, ta viết được cho thiết bị phản ứng thứ  $i$  :

$$\frac{V_i}{F_{A_0}} = \int_{x_{A_{i-1}}}^{x_{A_i}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

Với  $j$  thiết bị mắc nối tiếp :

$$\begin{aligned} \frac{V}{F_{A_0}} &= \sum_{i=1}^j \frac{V_i}{F_{A_0}} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_j}{F_{A_0}} \\ &= \int_{x_{A_0=0}}^{x_{A_1}} \frac{dx_A}{(-r_A)} + \int_{x_{A_1}}^{x_{A_2}} \frac{dx_A}{(-r_A)} + \dots + \int_{x_{A_{j-1}}}^{x_{A_j}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \\ &= \int_0^{x_{A_j}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \end{aligned}$$

Như vậy, với  $j$  thiết bị phản ứng dạng ống mắc nối tiếp có tổng thể tích là  $V$  sẽ cho độ chuyển hóa đúng bằng độ chuyển hóa trong một thiết bị phản ứng dạng ống có thể tích  $V$ .

### III.2.a.2 Mắc song song

Đối với các thiết bị phản ứng dạng ống mắc song song, sự phân phối nguyên liệu phải đảm bảo sao cho thành phần tại mỗi nhánh là giống nhau, nghĩa là tỉ số  $V/F$  hay thời gian lưu  $\mathfrak{T}$  ở mỗi nhánh là bằng nhau.

Như vậy, với  $j$  thiết bị phản ứng dạng ống có thể tích là  $V_i$  ( $i = 1 \div j$ ) mắc song song sẽ cho độ chuyển hóa đúng bằng độ chuyển hóa trong mỗi thiết bị phản ứng và lưu lượng của tác chất nạp vào hệ thiết bị phản ứng sẽ bằng tổng lưu lượng đầu vào của các tác chất của  $j$  thiết bị phản ứng.

### III.2.b **Thiết bị phản ứng khuấy trộn bằng nhau mắc nối tiếp (thiết bị phản ứng nhiều ngăn)**

Xét  $j$  bình phản ứng khuấy trộn bằng nhau mắc nối tiếp. Giả sử  $\alpha = 0$

#### III.2.b.1 Đối với phản ứng bậc một

Phương trình cân bằng vật chất cho bình phản ứng thứ  $i$  viết cho cấu tử A là :

$$\mathfrak{T}_i = \frac{C_{Ao} \cdot V_i}{F_{Ao}} = \frac{V_i}{v} = \frac{C_{Ao} (x_{Ai} - x_{Ai-1})}{(-r_A)}$$

$$\text{hay } \mathfrak{T}_i = \frac{C_{Ao} \left[ \left(1 - \frac{C_{Ai}}{C_{Ao}}\right) - \left(1 - \frac{C_{Ai-1}}{C_{Ao}}\right) \right]}{kC_{Ai}} = \frac{C_{Ai-1} - C_{Ai}}{kC_{Ai}}$$

$$\Rightarrow \frac{C_{Ai-1}}{C_{Ai}} = 1 + k\mathfrak{T}_i$$

Với thời gian lưu là giống nhau cho tất cả  $j$  bình phản ứng khuấy trộn có thể tích  $V_i$  bằng nhau. Do đó :

$$\frac{C_{Ao}}{C_{Aj}} = \frac{1}{1 - x_{Aj}} = \frac{C_{Ao}}{C_{A1}} \cdot \frac{C_{A1}}{C_{A2}} \cdot \dots \cdot \frac{C_{Aj-1}}{C_{Aj}} = (1 + k\mathfrak{T}_i)^j$$

Viết cho cả hệ với  $j$  bình phản ứng khuấy trộn :

$$\mathfrak{T}_{j,kh} = j \cdot \mathfrak{T}_i = \frac{j}{k} \left[ \left( \frac{C_{Ao}}{C_{Aj}} \right)^{1/j} - 1 \right]$$

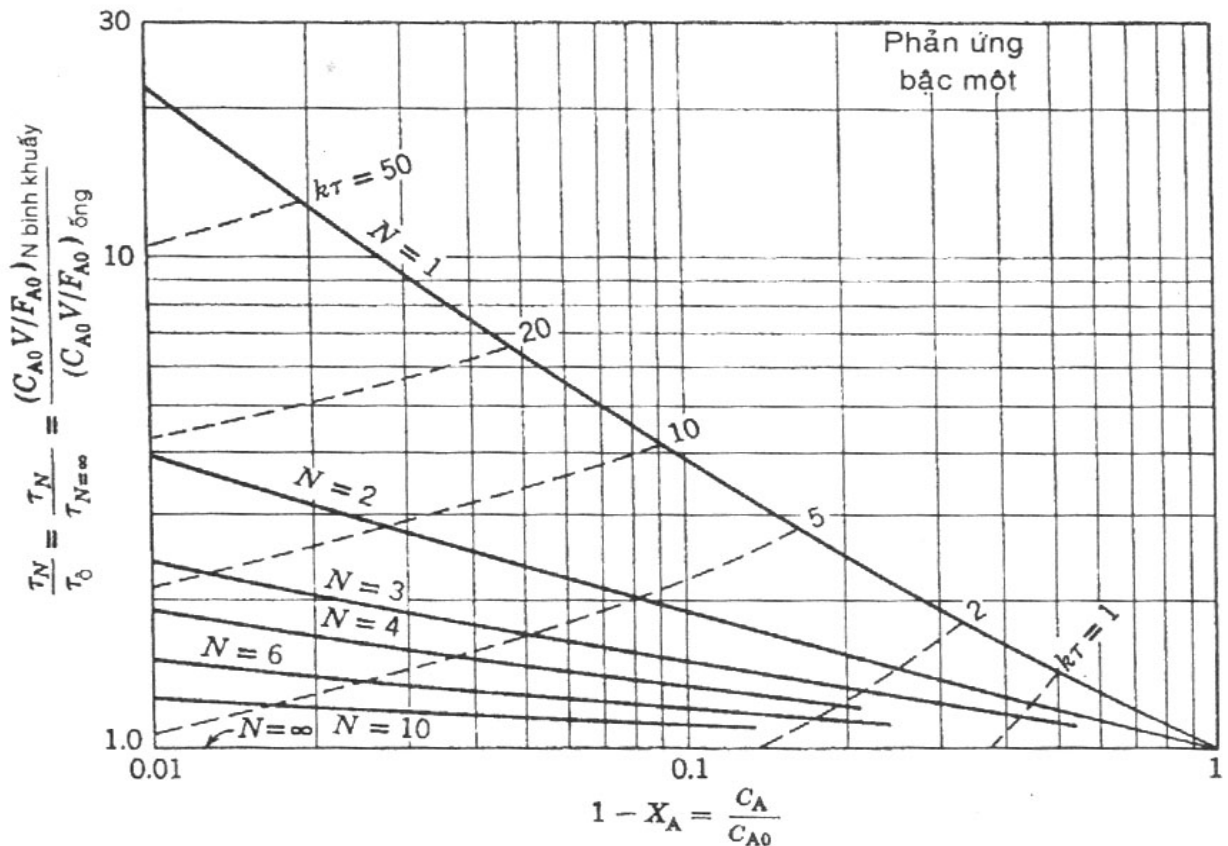
Đối với hệ thiết bị phản ứng dạng ống :

$$\mathfrak{T}_o = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{Ao}}{C_A}$$

Từ các phương trình trên, ta có thể so sánh hiệu quả hoạt động của  $j$  bình phản ứng khuấy trộn mắc nối tiếp với một thiết bị dạng ống hoặc một bình khuấy trộn riêng lẻ. Kết quả được trình bày trên hình (4-7) cho phản ứng bậc một và khối lượng riêng của hệ biến đổi không đáng kể ( $\alpha = 0$ )

**Hình 4.7:**

So sánh sự hoạt động của TBPU dạng ống với N bình khuấy trộn bằng nhau, mắc nối tiếp cho phản ứng bậc một:  $A \rightarrow R$ ,  $\alpha = 0$ . Với cùng điều kiện nạp liệu, tung độ cho  $V_{Nkht}/V_0$

III.2.b.2 Đối với phản ứng bậc hai

Với phản ứng bậc hai loại hai phân tử ( $M = 1$ ), chứng minh tương tự như trên cho j bình khuấy trộn mắc nối tiếp :

$$C_{Aj} = \frac{1}{2k\mathfrak{S}_i} \left( -1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4C_{A0}k\mathfrak{S}_i}}} \right)$$

Với thiết bị dạng ống :

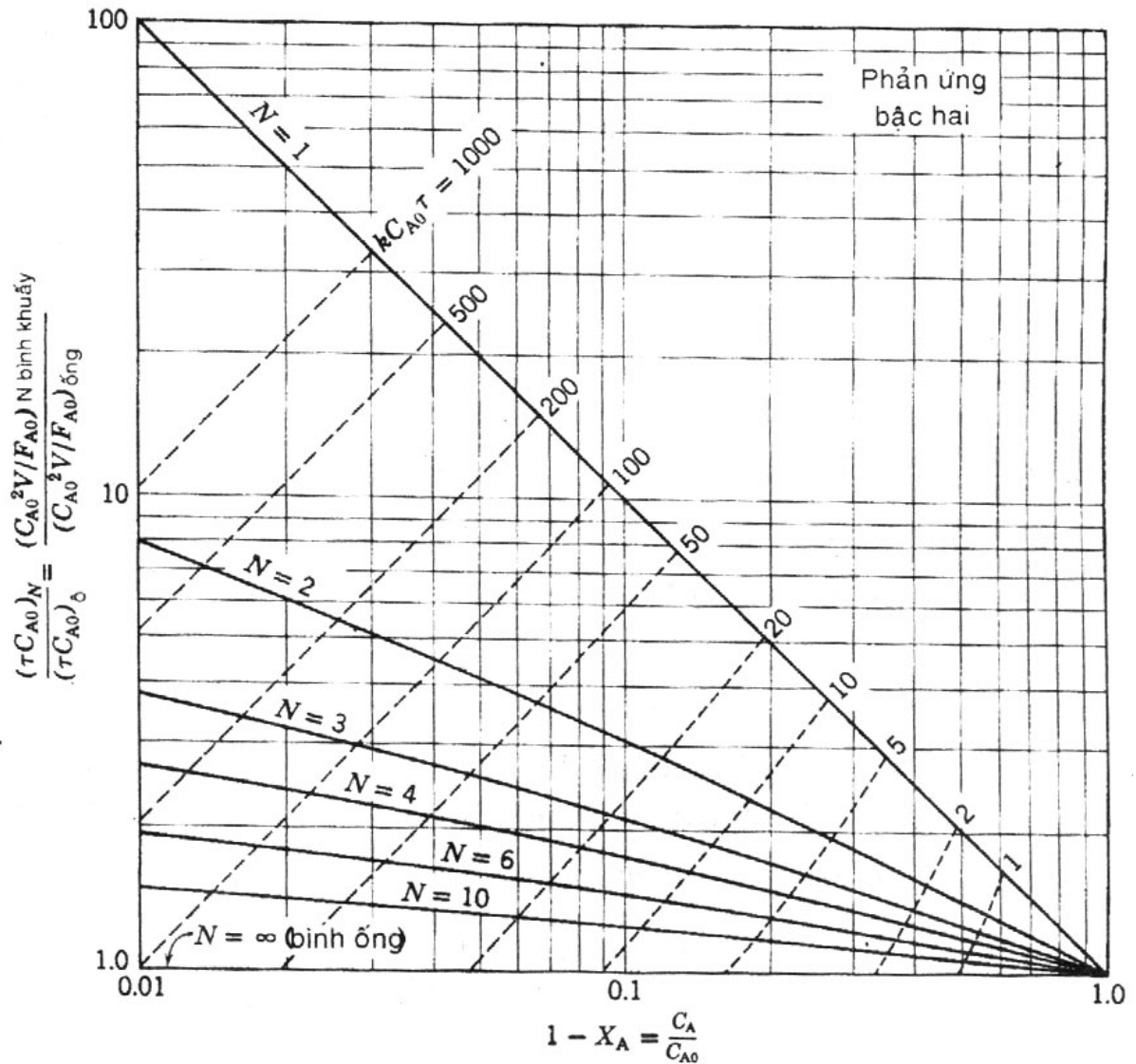
$$\frac{C_{A0}}{C_A} = 1 + C_{A0}k\mathfrak{S}$$

Kết quả được biểu diễn trên hình (4-8)

**Hình 4.8 :**

So sánh sự hoạt động của TBPU dạng ống với N bình khuấy trộn bằng nhau, mắc nối tiếp cho phản ứng bậc hai:  $2A \rightarrow R$ ,  $A + B \rightarrow R$ ,  $C_{A0} = C_{B0}$ . Với cùng điều kiện nạp liệu, tung độ cho  $V_{Nkht}/V_0$





### Ví dụ :

Một bình phản ứng dạng khuấy trộn có độ chuyển hóa là 90% tác chất A thành sản phẩm theo phản ứng bậc hai. Ta dự định thay bình này bằng hai bình có tổng thể tích bằng thể tích bình trước.

- Với cùng độ chuyển hóa 90%, năng suất sẽ tăng bao nhiêu ?
- Nếu giữ nguyên năng suất như trường hợp một bình, độ chuyển hóa sẽ tăng bao nhiêu ?
- Giả sử ta mắc nối tiếp bình thứ nhất với một bình thứ hai có cùng thể tích. Với cùng độ chuyển hóa, năng suất sẽ tăng bao nhiêu ?
- Với cùng năng suất, độ chuyển hóa tăng bao nhiêu ?

## IV HIỆU ỨNG NHIỆT ĐỘ

Để xác định điều kiện tối ưu cho việc thực hiện một phản ứng, ta đã xét sự ảnh hưởng của loại thiết bị và thể tích thiết bị đến độ chuyển hóa. Sau đây, ta sẽ xét ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình phản ứng.

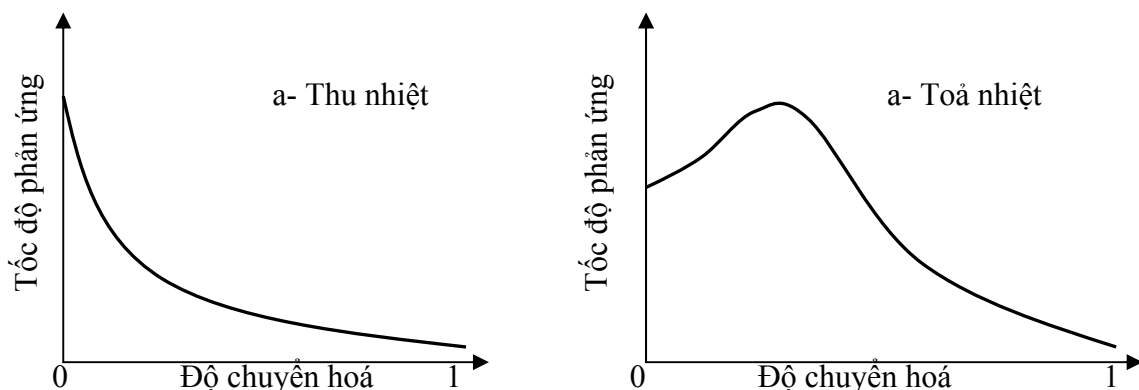
Đầu tiên, ta cần biết nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào đến hiệu suất, vận tốc phản ứng và sự phân phối sản phẩm. Từ đó giúp ta xác định khoảng biến thiên nhiệt độ tối ưu :

- theo thời gian đối với thiết bị phản ứng hoạt động gián đoạn
- theo chiều dài đối với thiết bị phản ứng dạng ống
- hoặc từ thiết bị phản ứng này sang thiết bị phản ứng khác trong hệ thống các thiết bị phản ứng mắc nối tiếp

### IV.1 KHÁI NIỆM VỀ HIỆU ỨNG NHIỆT ĐỘ

- Trong phản ứng thu nhiệt : nhiệt độ giảm khi độ chuyển hóa tăng trừ khi ta thêm vào hệ thống một lượng nhiệt lớn hơn lượng nhiệt do phản ứng hấp thu. Do việc giảm nồng độ tác chất khi độ chuyển hóa tăng và giảm nhiệt độ nên khiến cho vận tốc phản ứng giảm. Như vậy, độ chuyển hóa trong thiết bị phản ứng hoạt động không đẳng nhiệt sẽ nhỏ hơn khi hoạt động đẳng nhiệt. Khi thêm năng lượng vào sẽ hạn chế sự giảm nhiệt độ và do đó hạn chế sự giảm độ chuyển hóa.
- Trong phản ứng toả nhiệt : nhiệt độ tăng khi độ chuyển hóa tăng. Khi độ chuyển hóa còn thấp, sự tăng vận tốc phản ứng do tăng nhiệt độ lớn hơn sự giảm vận tốc phản ứng do giảm nồng độ tác chất. Thông thường độ chuyển hóa sẽ lớn hơn cho quá trình đẳng nhiệt. Tuy nhiên, phản ứng phụ và các yếu tố khác sẽ giới hạn nhiệt độ cho phép.
- Sự tăng vận tốc trong quá trình phản ứng toả nhiệt bị hạn chế do giới hạn của độ chuyển hóa. Giới hạn của độ chuyển hóa của phản ứng không thuận nghịch là 100%. Khi giới hạn này đạt được thì nồng độ tác chất và vận tốc phản ứng sẽ bằng không ở bất kỳ nhiệt độ nào. Như vậy, đường biểu diễn vận tốc theo độ chuyển hóa cho phản ứng toả nhiệt hoạt động đoạn nhiệt có điểm cực đại như hình 6-1 dưới đây.

Hình 6-1 : Sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng theo độ chuyển hóa trong điều kiện đoạn nhiệt





## IV.2 THIẾT BỊ PHẢN ỨNG KHUẤY TRỘN HOẠT ĐỘNG ỔN ĐỊNH

Thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động ổn định nên nhiệt độ không đổi  $\Rightarrow$  vận tốc phản ứng là hằng số. Kết hợp giải 3 phương trình : vận tốc phản ứng, cân bằng vật chất và cân bằng nhiệt, ta sẽ xác định được nhiệt độ và thành phần của hỗn hợp phản ứng khi ra khỏi thiết bị phản ứng.

### ◆ Điều kiện hoạt động ổn định cho thiết bị phản ứng khuấy trộn

Giả sử ta xét một phản ứng không thuận nghịch, toả nhiệt, bậc một xảy ra trong một thiết bị phản ứng khuấy trộn đoạn nhiệt. Nếu khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng không đổi, từ phương trình cân bằng vật chất ta chứng minh được :

$$x_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \quad (6-1)$$

với  $\tau = \frac{V}{v}$  là thời gian lưu trung bình

Nếu biểu diễn theo nhiệt độ, ta có :

$$x_A = \frac{\tau k_0 e^{-E/RT}}{1 + \tau k_0 e^{-E/RT}} \quad (6-2)$$

với E - năng lượng hoạt hoá

Cân bằng nhiệt cho quá trình đoạn nhiệt đối với thiết bị phản ứng khuấy trộn :

$$x_{Af} = \frac{m(T_f - T_0)C_p}{F_{A0}(-\Delta H_r)} \quad (6-3)$$

Thường thì nhiệt phản ứng thay đổi rất ít theo nhiệt độ nên phương trình (6-3) gần như biểu diễn mối quan hệ tuyến tính giữa  $x_A$  và  $T_f - T_0$ .

Với một thiết bị phản ứng và phản ứng cho trước, nhiệt độ làm việc và độ chuyển hóa của dòng sản phẩm ra được xác định bằng cách giải đồng thời các phương trình (6-2) và (6-3). Lời giải có thể cho cùng lúc 3 giao điểm A, B, C như trên hình 6-2

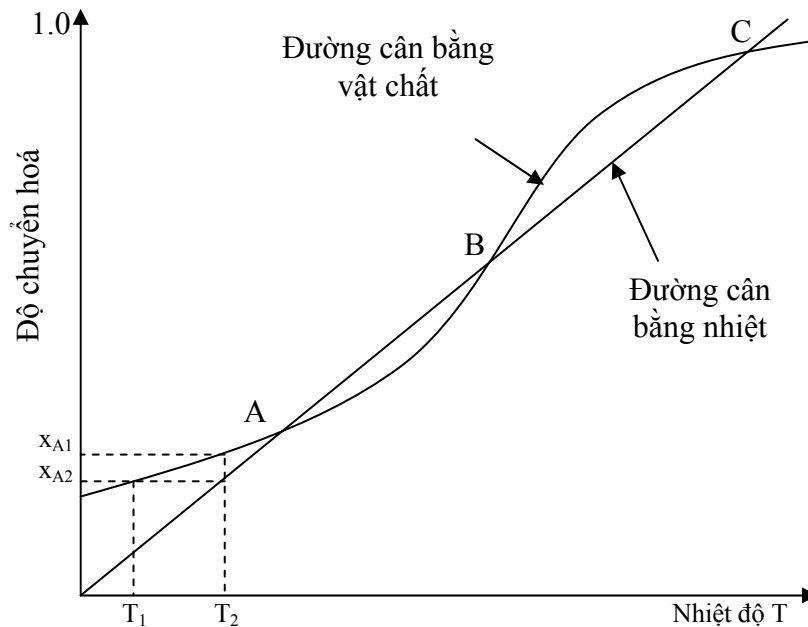
Chúng ta biết rằng điều kiện làm việc ổn định không thể có ở những nhiệt độ khác nhau. Giả sử nhiệt độ đầu thấp hơn nhiệt độ tại A,  $T_1$  chẳng hạn. Độ chuyển hóa theo (6-2) được xác định là  $x_{A1}$ . Năng lượng toả ra tại  $x_{A1}$  sẽ làm tăng nhiệt độ đến  $T_2$ . Độ chuyển hóa tương ứng với  $T_2$  sẽ là  $x_{A2}$  theo (6-2). Quá trình đun nóng hỗn hợp này xảy ra cho đến khi đạt đến điểm A.

Nếu nhiệt độ ban đầu cao hơn điểm A và nằm giữa A và B, vận tốc phản ứng quá nhỏ để đạt đến điều kiện ổn định, do đó hỗn hợp phản ứng sẽ nguội về điểm A.

Nếu nhiệt độ ban đầu cao hơn điểm B và nằm giữa B và C, quá trình sẽ diễn biến tương tự như trường hợp nhiệt độ ban đầu thấp hơn điểm A để hỗn hợp đạt đến điểm C.

Nếu nhiệt độ ban đầu cao hơn điểm C, hỗn hợp phản ứng sẽ bị làm nguội để trở về điểm C.

Như vậy, ta nhận thấy rằng điểm B khác với điểm A và C. Một sai lệch nhỏ ra khỏi B, hệ thống sẽ không trở về B. Trong khi đó, một sai lệch nhỏ ra khỏi A và C, hệ thống sẽ tự điều chỉnh để trở về hai điểm đó  $\Rightarrow$  Điều kiện tại A và C là điều kiện hoạt động ổn định bền, điều kiện tại B là điều kiện hoạt động không bền.



Hình 6-2 : Sự thay đổi độ chuyển hóa vào nhiệt độ trong thiết bị phản ứng khuấy trộn hoạt động đoạn nhiệt

*Ví dụ* : Cho phản ứng pha lỏng đồng thể bậc một, thực hiện trong một thiết bị phản ứng khuấy trộn lý tưởng. Nồng độ của tác chất trong dòng nhập liệu là 3 mol/l, lưu lượng là 60 cm<sup>3</sup>/s. Khối lượng riêng và nhiệt dung riêng của hỗn hợp phản ứng xem như không đổi và lần lượt là 1g/cm<sup>3</sup> và 1cal/g °C. Thể tích thiết bị phản ứng là 18 lít. Dòng liệu ban đầu không có sản phẩm và thiết bị phản ứng hoạt động đoạn nhiệt. Nhiệt phản ứng và vận tốc phản ứng lần lượt là :  $\Delta H_r = -50000$  cal/mol

$$(-r_A) = 4,48 \cdot 10^6 \cdot e^{-15000/RT} \cdot C_A \quad \text{mol/cm}^3 \cdot \text{s}$$

Với  $C_A$  - nồng độ tác chất, mol/cm<sup>3</sup>

T - nhiệt độ, K

Nếu nhập liệu ban đầu ở 25 °C, tìm độ chuyển hóa và nhiệt độ của dòng sản phẩm ra ở điều kiện ổn định

### IV.3 THIẾT BỊ PHẢN ỨNG DẠNG ỐNG

Đối với thiết bị phản ứng dạng ống ở điều kiện làm việc ổn định, không có gradient nhiệt độ theo phương bán kính và sự khuếch tán nhiệt theo phương trục với quá trình đoạn nhiệt.

Với phản ứng tỏa nhiệt thuận nghịch xảy ra trong thiết bị phản ứng dạng ống : Khi tăng nhiệt độ sẽ làm tăng vận tốc phản ứng thuận nhưng ngược lại sẽ làm giảm độ chuyển hóa tối đa có thể đạt được. Do vậy, tại những điểm gần đầu vào thiết bị phản ứng, ở đó độ chuyển hóa của tác chất còn rất bé so với độ chuyển hóa cân bằng  $\Rightarrow$  để tăng vận tốc phản ứng, ta sẽ tiến hành ở nhiệt độ cao. Tại những điểm gần đầu ra của thiết bị phản ứng, độ chuyển hóa của tác chất đã gần đạt đến giá trị của độ chuyển hóa cân bằng  $\Rightarrow$  sử dụng nhiệt độ thấp để đạt được độ chuyển hóa cao nhất. Do đó, trong trường hợp này quá trình được thực hiện với nhiệt độ giảm dần từ đầu vào đến đầu ra.

Để giải bài toán trong trường hợp này, ta kết hợp giải phương trình cân bằng vật chất và phương trình cân bằng nhiệt cho thiết bị phản ứng dạng ống.

Phương trình cân bằng vật chất :

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$$

Phương trình cân bằng năng lượng thu gọn :

$$mC_p dT = F_{A0} (-\Delta H_r) dx_A$$

Nếu  $(-\Delta H_r)$  và  $C_p$  không đổi, lấy tích phân ta được :

$$T - T_0 = \frac{(-\Delta H_r) F_{A0}}{mC_p} (x_A - x_{A0})$$

## V THIẾT KẾ HỆ PHẢN ỨNG DỊ THỂ

### V.1 PHÂN LOẠI HỆ PHẢN ỨNG DỊ THỂ

Với ba trạng thái vật chất : khí, lỏng, rắn - ta gặp đầy đủ trong công nghiệp các phản ứng kết hợp giữa các trạng thái này :

#### V.1.a Phản ứng khí - rắn :

- có thể xem là loại phản ứng quan trọng nhất trong công nghiệp hoá chất ;
- Với pha rắn là chất xúc tác thường gặp trong các quá trình chế biến dầu mỏ như quá trình : cracking xúc tác, isomer hóa, reforming xúc tác, ...
- phản ứng với pha rắn là tác chất như phản ứng nung quặng FeS, ZnS, ...

#### V.1.b Phản ứng lỏng - rắn :

- Với pha rắn là chất xúc tác, ta có phản ứng alkyl hóa với chất xúc tác là  $AlCl_3$  ;
- Trong hệ phản ứng này, chất xúc tác thường tạo phức với tác chất và/hay sản phẩm tạo thành hỗn hợp lỏng - rắn.

#### V.1.c Phản ứng khí - lỏng - rắn

- Trong hệ phản ứng này, một tác chất ở thể khí, một tác chất ở thể lỏng và chất xúc tác là pha rắn ;
- Thường gặp trong các phản ứng khử lưu huỳnh (HDS) cho gasoil, phản ứng hydrogen hóa dầu ăn với chất xúc tác rắn, phản ứng polymer hóa (polymer hóa  $C_2H_4$  bằng cách cho hòa tan trong một dung môi lỏng với chất xúc tác rắn)

#### V.1.d Phản ứng lỏng - lỏng

- Là loại phản ứng thông dụng trong lọc dầu và tổng hợp hữu cơ
- Ví dụ như phản ứng alkyl hóa hydrocarbon với dung dịch  $H_2SO_4$  hoặc HF làm chất xúc tác tạo thành xăng alkylat có chỉ số octane cao hoặc tạo các hydrocarbon mạch nhánh.

#### V.1.e Phản ứng khí - lỏng

- Là quá trình hấp thụ chất khí vào chất lỏng có kèm theo phản ứng hóa học trong các tháp hấp thụ ;
- Thường gặp trong quá trình khử acide cho khí thiên nhiên bằng cách hấp thụ khí  $H_2S$  và  $CO_2$  bằng các dung dịch alkanolamine, hoặc quá trình hấp thụ khí  $SO_2$  trong khói thải bằng dung dịch KOH

### V.2 ÁP DỤNG VÀO THIẾT KẾ

Khi thiết kế thiết bị phản ứng cho hệ phản ứng dị thể, chúng ta gặp phải hai khó khăn chính mà trước đây không gặp trong phản ứng đồng thể :

#### a- Sự phức tạp của phương trình vận tốc phản ứng :

Khó có một biểu thức vận tốc nào để mô tả đầy đủ quá trình phản ứng. Vì có nhiều pha trong hỗn hợp phản ứng nên ta phải đề cập đến sự di chuyển vật chất từ pha này đến pha khác trong biểu thức vận tốc. Như vậy, ngoài những yếu tố động hóa học, ta còn phải xét đến quá trình chuyển khối giữa các pha và quá trình này thay đổi theo số pha có mặt trong hệ và bản chất của pha.

**b- Phương pháp tiếp xúc giữa các pha :**

Trong hệ đồng thể, ta đã đề cập đến hai mô hình thiết bị đã được lý tưởng hoá : dạng ống và khuấy trộn. Trong hệ dị thể lý tưởng, mỗi lưu chất có thể là dòng chảy khuấy trộn hoặc dạng ống (liên tục) hoặc dạng rắn, bột (không liên tục). Từ đó, ta có nhiều cách tiếp xúc pha khác nhau để phản ứng xảy ra. Kết quả là ta không thể có một phương trình thiết kế tổng quát có thể áp dụng được cho tất cả các cách tiếp xúc pha khác nhau.

Vì những khó khăn trên mà vấn đề thiết kế thiết bị phản ứng hệ dị thể vẫn còn mang nhiều tính kinh nghiệm dựa trên các kết quả từ phòng thí nghiệm hay của các nhà máy trong thực tế.

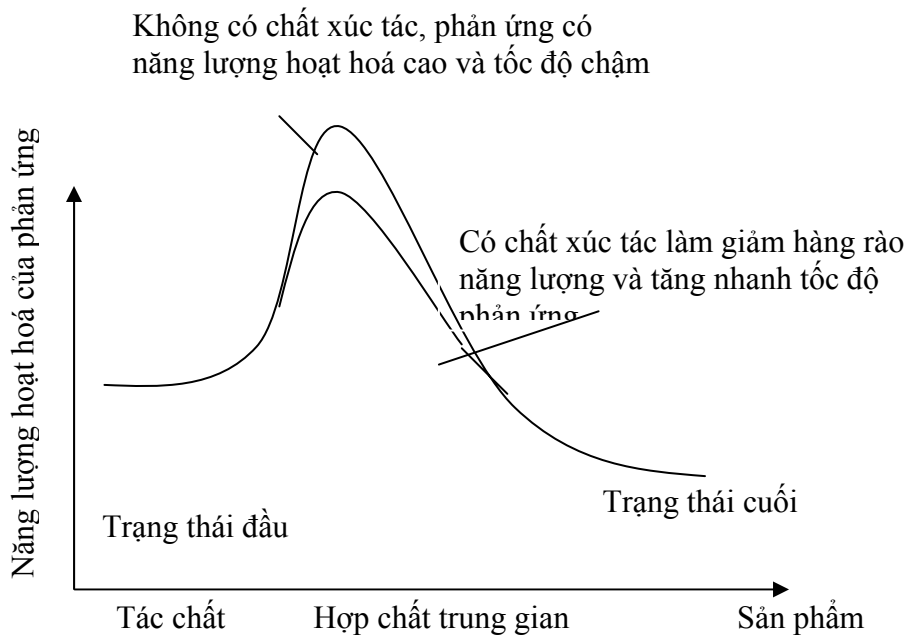
Trong nhà máy lọc dầu, đa số các thiết bị phản ứng đều có sử dụng chất xúc tác pha rắn. Vì vậy, ta sẽ tiến hành nghiên cứu các hệ phản ứng dị thể với chất xúc tác rắn.

### V.3 PHẢN ỨNG XÚC TÁC RẮN

#### V.3.a Khái niệm về chất xúc tác

- Chất xúc tác cho vào hệ phản ứng nhằm mục đích tăng nhanh vận tốc các phản ứng mong muốn và giảm đến mức tối thiểu vận tốc các phản ứng không mong muốn. Hay nói một cách khác, chất xúc tác có tác dụng làm tăng chất lượng và hiệu suất thu các sản phẩm mong muốn.
- Thực chất, theo thuyết trạng thái chuyển tiếp, chất xúc tác làm giảm hàng rào năng lượng làm cho phản ứng của các tác chất tạo sản phẩm xảy ra dễ dàng hơn và nhanh hơn.
- Các tính chất cơ bản của chất xúc tác : độ hoạt tính , độ lựa chọn và độ ổn định của nó.
- Ngoài ra, chất xúc tác còn có một số đặc điểm sau :
  - Các chất xúc tác có công thức hoá học giống nhau không đảm bảo là có tính chất giống nhau, mà còn phụ thuộc vào cấu trúc vật lý hoặc tinh thể của chúng.
  - Có diện tích bề mặt riêng khá lớn do bề mặt chất xúc tác quyết định hoạt tính của nó ;

*Hình V-1 : Vai trò của chất xúc tác*



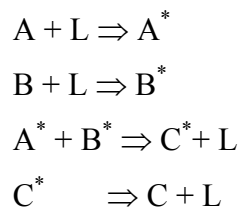
- chất xúc tác không tham gia trực tiếp vào phản ứng hóa học mà chỉ có tác dụng liên kết một hoặc nhiều cấu tử tạo hợp chất trung gian không bền nhưng có tính hoạt hóa cao, dễ phản ứng với các cấu tử khác tạo sản phẩm. Sau phản ứng, chất xúc tác trở lại trạng thái ban đầu.

Giả sử ta xét phản ứng :  $A + B \Rightarrow C$  với chất xúc tác có tâm hoạt hóa là L, ta có 2 trường hợp :

- ◆ Nếu chất xúc tác chỉ liên kết với một cấu tử : (chỉ một cấu tử bị hấp phụ trên tâm hoạt hóa) quá trình phản ứng trên xảy ra với sự có mặt của chất xúc tác qua 3 giai đoạn :

- hoạt hóa ở tâm hoạt hóa :  $A + L \Rightarrow A^*$
- phản ứng :  $A^* + B \Rightarrow C^*$
- tạo sản phẩm và hoàn nguyên xúc tác :  $C^* \Rightarrow C + L$

- ◆ Nếu cả 2 cấu tử cùng bị hấp phụ trên chất xúc tác :



Với  $A^*$ ,  $B^*$ ,  $C^*$  là các hợp chất trung gian không bền, ở trạng thái hoạt hóa

- Vì vậy, các yêu cầu của một chất xúc tác là :
  - Có độ hoạt tính cao, độ chọn lựa lớn và ổn định (bền cơ, bền nhiệt) ;
  - Có bề mặt riêng lớn ;
  - Dễ tái sinh ;
  - Có giá thành rẻ.

- Hình dạng và kích thước của hạt xúc tác :

- Hạt xúc tác có nhiều hình dạng với nhiều kích thước khác nhau : dạng bi cầu, dạng trụ và dạng viên con nhộng.
- Nếu hạt xúc tác dạng bi cầu thì sẽ được đặc trưng bằng đường kính  $\Phi$  của nó ;
- Nếu hạt xúc tác dạng trụ hoặc dạng viên nhộng thì sẽ được đặc trưng bằng đường kính  $\Phi$  và chiều cao  $H$  của nó ;
- Nếu dùng xúc tác với nhiều dạng và kích cỡ khác nhau thì đường kính trung bình của hạt xúc tác được định nghĩa như sau :

$$\bar{d}_1 = \frac{6(\text{Tổng thể tích của các hạt xúc tác trong mẫu thử})}{\text{Tổng diện tích bề mặt của các hạt xúc tác trong mẫu thử}} = \frac{6\sum V}{\sum S}$$

- Người ta cũng xác định được  $\bar{d}_1$  từ đường cong phân phối khối lượng hạt  $x_i = f(t_i)$ , với  $x_i$  là tỉ số giữa khối lượng của các hạt xúc tác có kích thước  $\leq t_i$  và tổng khối lượng của các hạt xúc tác. Ta có biểu thức :

$$\frac{100}{\bar{d}_1} = \sum \frac{\Delta x_i}{t_i}$$

Với  $\Delta x_i$  là hiệu số tung độ của đường cong  $x_i = f(t_i)$  tính từ  $t_{i-1}$  đến  $t_i$ .

- **Bài tập áp dụng 1 :**

Dùng rây để xác định kích thước của mẫu chất xúc tác của quá trình FCC cho kết quả sau :

| Kích thước nhỏ hơn, $\mu\text{m}$ | % Khối lượng tổng |
|-----------------------------------|-------------------|
| 150                               | 98                |
| 100                               | 88                |
| 80                                | 74                |
| 74                                | 68                |
| 40                                | 11                |
| 30                                | 5                 |
| 20                                | 2                 |

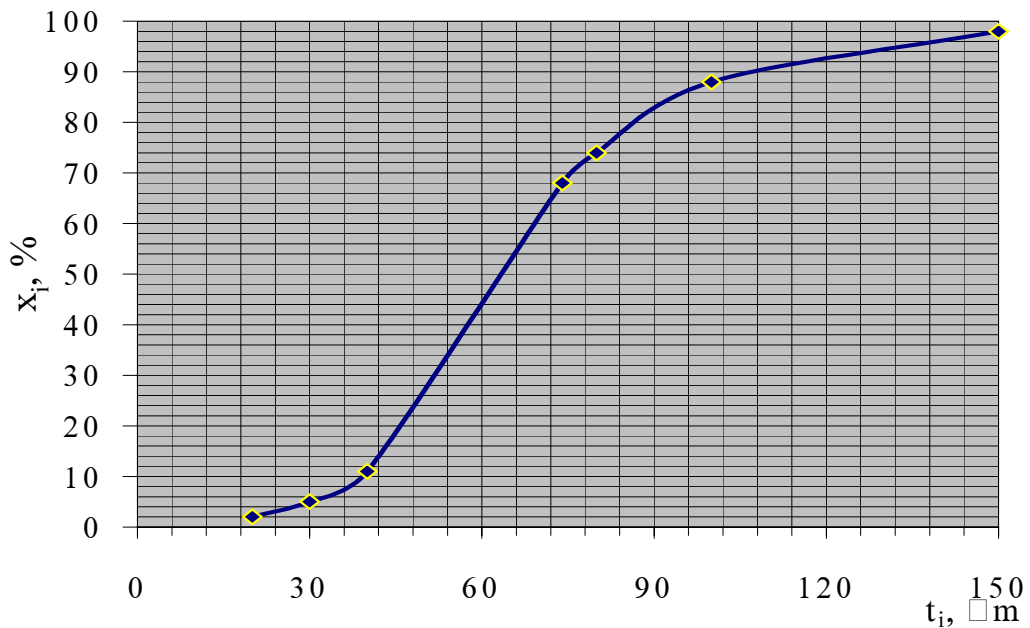
Hãy xác định đường kính trung bình của mẫu hạt xúc tác.

Giải :

| $t_i$ ( $\mu\text{m}$ ) | $\bar{t}_i = \frac{t_{i-1} + t_i}{2}$ | $\Delta x_i = \% \text{ khối lượng}$ |
|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 20                      | $(0 + 20) / 2 = 10$                   | 2                                    |
| 30                      | $(20 + 30) / 2 = 25$                  | 3                                    |
| 40                      | $(30 + 40) / 2 = 35$                  | 6                                    |
| 74                      | $(40 + 74) / 2 = 57$                  | 57                                   |

|           |                         |     |
|-----------|-------------------------|-----|
| 80        | $(74 + 80) / 2 = 77$    | 6   |
| 100       | $(80 + 100) / 2 = 90$   | 14  |
| 150       | $(100 + 150) / 2 = 125$ | 10  |
| > 150     | X                       | 2   |
| Tổng cộng |                         | 100 |

### Đường cong phân phối khối lượng hạt



$$\frac{100}{\bar{d}_1} = \left( \frac{2}{10} + \frac{3}{25} + \frac{6}{35} + \frac{57}{57} + \frac{6}{77} + \frac{14}{90} + \frac{10}{125} + \frac{2}{X} \right)$$

Vậy : Nếu bỏ qua số hạng cuối cùng, ta tính được :

$$\bar{d}_1 = 55\mu\text{m}$$

• Bài tập áp dụng 2 :

Hãy xác định đường kính trung bình của mẫu hạt xúc tác dạng trụ sử dụng cho quá trình HDS biết :  $\Phi = 1,2 \text{ mm}$  ;  $H = 3,6 \text{ mm}$ .

Giải :

$$\text{Ta có : } \bar{d}_1 = \frac{6 \sum V}{\sum S} \quad \text{Mà : } H = 3\Phi \Rightarrow \begin{aligned} \sum V &= \left( \pi \frac{\Phi^2}{4} \right) (3\Phi) = \frac{3}{4} \pi \Phi^3 \\ \sum S &= 2 \left( \pi \frac{\Phi^2}{4} \right) + \pi \cdot \Phi \cdot 3\Phi = \frac{7}{2} \pi \Phi^2 \end{aligned}$$



$$\text{Vậy: } \bar{d}_1 = \frac{6 \times \frac{3}{4} \pi \Phi^3}{\frac{7}{2} \pi \Phi^2} = 1,286 \Phi = 1,5 \text{ mm}$$

- Xác định khối lượng thể tích của tầng xúc tác theo công thức :

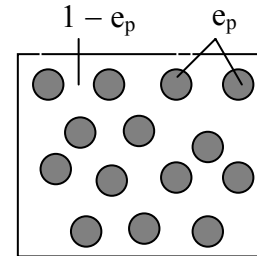
$$\rho_c = \rho_p \cdot e_p + \rho_g \cdot (1 - e_p)$$

Với :  $\rho_p$  : khối lượng thể tích của hạt xúc tác ( $\text{kg/m}^3$ )

$\rho_g$  : khối lượng thể tích của pha khí  
nằm giữa các hạt xúc tác ( $\text{kg/m}^3$ )

$e_p$  : phần thể tích của các hạt xúc tác

$1 - e_p$  : độ rỗng của tầng xúc tác



Mà hạt xúc tác gồm nhiều lỗ xốp (mao quản), nên khối lượng riêng của hạt xúc tác được tính theo công thức :

$$\rho_p = \rho_s \cdot (1 - q) + \rho_g \cdot q$$

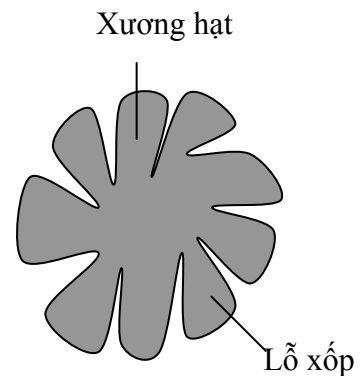
Với :  $\rho_s$  : khối lượng riêng của xương hạt ( $\text{kg/m}^3$ )

$q$  : độ xốp của hạt

Nếu ta bỏ qua khối lượng thể tích của pha khí nằm giữa các hạt xúc tác thì :

$$e_p = \frac{\rho_c}{\rho_p}$$

$$\text{Và: } 1 - q = \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad \text{hay} \quad q = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s}$$



### • Bài tập áp dụng :

Tính khối lượng thể tích của tầng xúc tác rắn cho thiết bị khử lưu huỳnh cho gasoil, có thành phần là  $\text{CoO}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  trên chất mang là Alumine. Biết :

- khối lượng riêng của xương hạt  $\rho_s = 2231 \text{ (kg/m}^3)$  ;
- khối lượng thể tích của pha khí nằm giữa các hạt xúc tác :  $\rho_g = 1 \text{ (kg/m}^3)$
- độ xốp của hạt  $q = 0,5$  ;
- độ rỗng của tầng xúc tác  $1 - e_p = 0,4$

### Giải :

Khối lượng thể tích của hạt xúc tác :

$$\rho_p = (1 - q) \rho_s + \rho_g \cdot q = (1 - 0,5) \times 2231 + 1 \times 0,5 = 1116 \text{ (kg/m}^3)$$

Khối lượng thể tích của tầng xúc tác :

$$\rho_c = \rho_p \cdot e_p + \rho_g \cdot (1 - e_p) = 1116 \times 0,6 + 1 \times 0,4 = 670 (\text{kg} / \text{m}^3)$$

### V.3.b Cơ chế của phản ứng hệ khí với chất xúc tác rắn (2 pha)

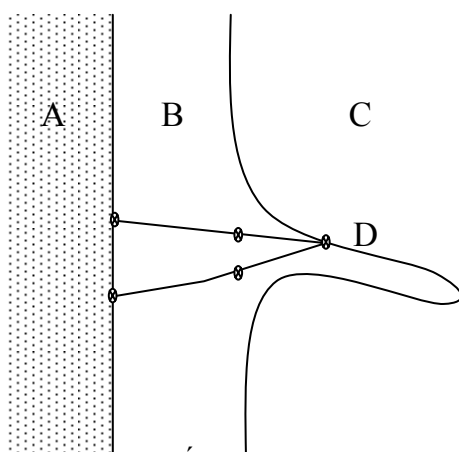
- ◆ Quá trình phản ứng xảy ra trên hạt xúc tác theo các bước sau :
  1. Quá trình di chuyển chất tham gia phản ứng qua lớp biên thủy lực do kết hợp giữa đối lưu và khuếch tán
  2. Khuếch tán vào mao quản của hạt xúc tác đến các tâm hoạt hóa
  3. Hấp phụ trên các tâm hoạt hóa
  4. Phản ứng hóa học tạo sản phẩm
  5. Nhả sản phẩm
  6. Khuếch tán sản phẩm từ tâm hoạt hóa ra khỏi mao quản đến bề mặt hạt xúc tác
  7. Di chuyển sản phẩm qua lớp biên thủy lực vào dòng khí

⇒ Như vậy, quá trình phản ứng hệ khí-rắn bao gồm các quá trình chính sau :

1. Quá trình di chuyển chất qua lớp biên thủy lực do kết hợp giữa đối lưu và khuếch tán (bước 1 và 7). Quá trình này được gọi là quá trình cấp khối ngoài
2. Quá trình khuếch tán vào mao quản (bước 2 và 6). Về nguyên lý được miêu tả bằng định luật khuếch tán (định luật Fick II) và được gọi là khuếch tán trong
3. Quá trình hấp phụ và nhả hấp phụ (bước 3 và 5)
4. Quá trình phản ứng hóa học (bước 4)

Quá trình hấp phụ, nhả hấp phụ và phản ứng hóa học đều xảy ra ở tâm hoạt hóa trong mao quản

#### Hình : Cơ chế quá trình phản ứng với chất xúc tác rắn xốp



- A- Dòng khí
- B- Lớp biên
- C- Hạt xúc tác
- D- Mao quản trong hạt xúc tác

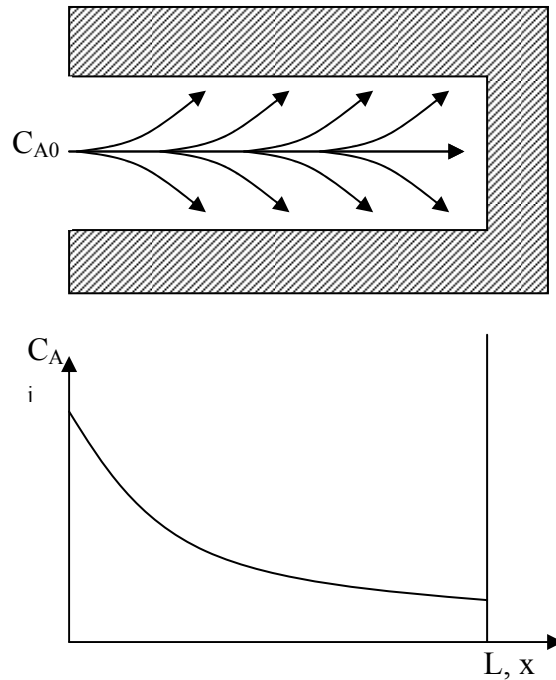
- ◆ Quá trình khuếch tán trong tuân theo định luật Fick II, nếu chỉ xét sự khuếch tán theo trục hoành x thì biến thiên nồng độ của cấu tử khuếch tán j theo thời gian và chiều dài

mao quản là :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \cdot \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2}$$

Với  $D_j$  - hệ số khuếch tán của cấu tử  $j$

Hình : Sự thay đổi nồng độ của cấu tử A theo chiều dài mao quản



$C_A$  - nồng độ của cấu tử A trên bề mặt xúc tác

$L$  - chiều dài mao quản

$x$  - hướng khuếch tán theo chiều dài mao quản

- ◆ Quá trình phản ứng khí - rắn trên gọi là quá trình hấp phụ hóa học, có những đặc điểm sau :
  - Lực hấp phụ là lực liên kết hóa học
  - Nhiệt hấp phụ tương đương bằng nhiệt hóa học (khoảng từ  $10^4 \div 10^5$  kcal/kmol) và có ảnh hưởng lớn đến vận tốc phản ứng
  - Có tính một chiều  $\Leftrightarrow$  cấu tử bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác trở thành chất hoạt hóa trung gian và tiếp tục tham gia vào phản ứng hóa học
  - liên kết trên bề mặt mạnh
  - hấp phụ hóa học xảy ra với từng cấu tử riêng rẽ
  - khi nhiệt độ tăng thì tốc độ quá trình hấp phụ hóa học tăng
  - chỉ xảy ra ở tâm hoạt hóa
- ◆ Chúng ta phân biệt với quá trình hấp phụ vật lý, có những đặc điểm sau :
  - Lực hấp phụ là lực Van der Waals, chỉ giữ lại các phân tử bị hấp phụ trên bề mặt hạt xúc tác, cấu trúc phân tử của các phân tử bị hấp phụ không bị thay đổi
  - Nhiệt hấp phụ tương đương bằng nhiệt ngưng tụ và ảnh hưởng không đáng kể đến tốc độ của quá trình
  - Có tính thuận nghịch
  - liên kết trên bề mặt yếu

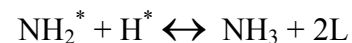
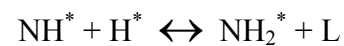
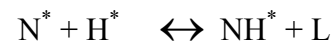
- quá trình hấp phụ hầu như không phụ thuộc vào cấu trúc phân tử mà chỉ phụ thuộc vào độ lớn của phân tử
- khi nhiệt độ tăng thì tốc độ quá trình hấp phụ giảm
- Có khả năng hấp phụ trên toàn bề mặt

∴ Ví dụ : Xét quá trình tổng hợp amoniac bằng phương pháp hấp phụ : thường được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất cao có xúc tác sắt. Amoniacc có ý nghĩa rất lớn trong công nghiệp hóa chất để sản xuất phân đạm.

◆ Người ta giả thiết quá trình trên được thực hiện trong các điều kiện sau :

- $H_2$  và  $N_2$  bị hấp phụ dưới dạng nguyên tử
- Amoniacc tạo ra do 2 hợp chất trung gian không bền ở trạng thái hấp phụ

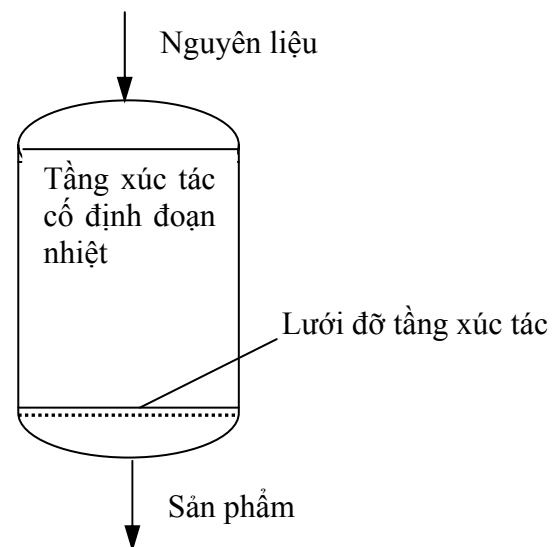
◆ Như vậy, cơ chế phản ứng được miêu tả như sau :



### V.3.c Thiết bị phản ứng xúc tác rắn một pha lưu thể (khí hoặc lỏng)

#### V.3.c.1 Tầng xúc tác cố định

- Kích thước của hạt xúc tác khoảng  $1 \div 5$  mm ;
- Thường là tầng xúc tác cố định đoạn nhiệt, có cấu tạo đơn giản ;
- Sơ đồ :



Hình V-2 : Sơ đồ thiết bị phản ứng 2 pha, tầng xúc tác cố định

- Thiết bị phản ứng đoạn nhiệt được sử dụng ngay trong trường hợp phản ứng là thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt. Lúc đó, tầng xúc tác sẽ được chia thành nhiều đoạn để dễ dàng trong việc điều chỉnh nhiệt độ của lưu thể phản ứng.
- Chẳng hạn, đối với một phản ứng tỏa nhiệt, người ta có thể làm giảm nhiệt độ của dòng lưu thể ra khỏi mỗi đoạn xúc tác bằng cách cho qua một thiết bị trao đổi nhiệt hoặc cho phun vào một dòng lưu thể lạnh. Dòng lưu thể lạnh này có thể là dòng lỏng hoặc dòng khí, thông thường người ta sử dụng ngay một trong những tác chất để làm lạnh.

Nếu gọi  $T_0$  : nhiệt độ của dòng lưu thể đi vào tầng xúc tác thứ nhất

$T_1$  : nhiệt độ của dòng lưu thể ra khỏi tầng xúc tác thứ nhất

$T_2$  : nhiệt độ của dòng lưu thể đi vào tầng xúc tác thứ hai

$T_3$  : nhiệt độ của dòng lưu thể ra khỏi tầng xúc tác thứ hai

Như vậy, khi dòng lưu thể đi qua tầng xúc tác thứ nhất thì sẽ đạt được độ chuyển hóa  $x_1$  và nhiệt độ sẽ tăng từ  $T_0$  lên  $T_1$ . Sau đó, nhờ dòng lưu thể lạnh hoặc qua một thiết bị trao đổi nhiệt bên ngoài mà nhiệt độ của dòng lưu thể sẽ giảm từ  $T_1$  đến  $T_2$  và đi vào tầng xúc tác thứ hai. Sau khi đi qua tầng xúc tác thứ hai thì sẽ đạt được độ chuyển hóa  $x_2$  và nhiệt độ sẽ tăng từ  $T_2$  lên  $T_3$ . Như vậy, sau khi qua hai tầng xúc tác, độ chuyển hóa đạt được sẽ là :

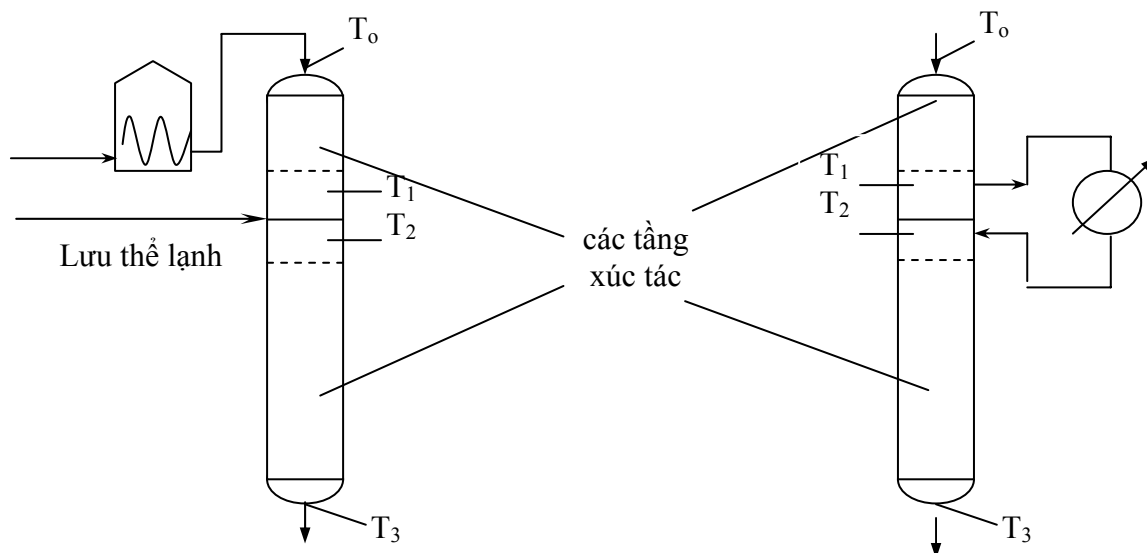
$$x = x_1 + x_2$$

Đồng thời độ chênh nhiệt độ giữa đầu vào và đầu ra ở mỗi tầng xúc tác bé hơn, đảm bảo cho điều kiện vận hành đoạn nhiệt của thiết bị phản ứng.

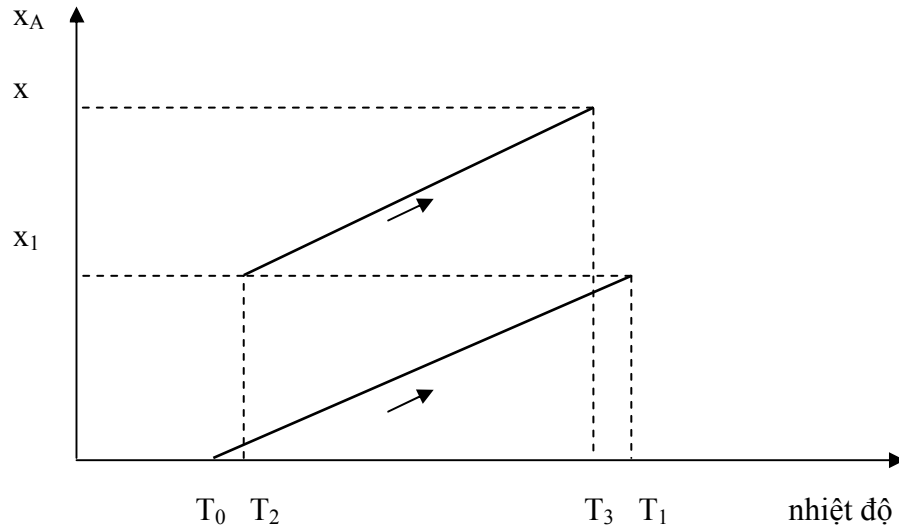
*Hình V-3 : Hai phương thức làm nguội tầng xúc tác*

a- Dùng lưu thể lạnh

b- Trao đổi nhiệt bên ngoài



*Hình V-4 : Đường biểu diễn sự biến thiên của độ chuyển hóa theo nhiệt độ của tầng xúc tác*



- Đối với phản ứng thu nhiệt, người ta phải tiến hành đốt nóng lại dòng lưu thể giữa các tầng xúc tác. Tùy theo nhiệt độ vận hành của thiết bị phản ứng mà sẽ sử dụng thiết bị trao đổi nhiệt hoặc lò để đốt nóng lại dòng lưu thể. Cụ thể, trong quá trình reforming xúc tác, người ta thường bố trí 3 hoặc 4 thiết bị phản ứng mắc nối tiếp, có các lò đốt xen kẽ.
- Trong trường hợp phản ứng thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt mạnh, người ta bắt buộc phải cấp nhiệt hoặc loại bớt nhiệt ngay trong tầng xúc tác. Chất xúc tác sẽ được nhồi trong một hệ chùm ống song song và hệ chùm ống này được đặt trong lò đốt, được đốt trực tiếp bằng các mỏ đốt (trong trường hợp phản ứng thu nhiệt mạnh) hoặc chúng sẽ được nhúng chìm trong một dòng lưu thể lạnh (trong trường hợp phản ứng tỏa nhiệt mạnh). Để đảm bảo quá trình trao đổi nhiệt bên ngoài ống và trong lòng chất xúc tác được tốt, người ta thường thiết kế hệ chùm ống có  $\Phi \leq 60$  mm.
- Đối với phản ứng bậc 1 ( $A_1 \Rightarrow A_2$ ), giả sử hệ phản ứng là đoạn nhiệt, phương trình cân bằng nhiệt được viết như sau :

$$C_{Af} = C_{Ao} \exp\left(-\frac{K_1 A_S S H}{v}\right) = C_{Ao} \exp\left(-\frac{K_1 A_S V}{v}\right)$$

Với :  $C_{Ao}$  - nồng độ của cấu tử  $A_1$  ở đầu vào của thiết bị phản ứng ( $\text{kmol/m}^3$ )

$C_{Af}$  - nồng độ của cấu tử  $A_1$  ở đầu ra của thiết bị phản ứng ( $\text{kmol/m}^3$ )

$K_1$  - hằng số động học của quá trình khuếch tán của cấu tử  $A_1$  đến bề mặt ngoài của hạt xúc tác ;

$A_S$  - diện tích bề mặt riêng của hạt xúc tác, bằng tỉ số giữa tổng diện tích bề mặt của các hạt xúc tác trên thể tích của tầng xúc tác ( $\text{m}^{-1}$ )

$v$  - lưu lượng thể tích của hỗn hợp phản ứng ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$S$  - tiết diện ngang của tầng xúc tác ( $\text{m}^2$ )

$H$  - chiều cao của tầng xúc tác (m)

$V$  - thể tích của tầng xúc tác ( $\text{m}^3$ )

Trong công thức trên, thời gian tiếp xúc  $\mathfrak{S}$  của cấu tử  $A_1$  với chất xúc tác được tính bằng :

$$\mathfrak{S} = V/v \quad (s)$$

Người ta đưa ra một khái niệm mới là vận tốc truyền thể tích VVH hoặc vận tốc truyền khối lượng PPH :

$$VVH = \frac{1}{\mathfrak{S}} = \frac{\text{lưu lượng thể tích của nguyên liệu (m}^3/h)}{\text{thể tích của tầng xúc tác (m}^3)} \quad (h^{-1})$$

$$PPH = VVH \times \frac{\rho_F}{\rho_C}$$

Với :  $\rho_F$  - khối lượng thể tích của hỗn hợp phản ứng ở điều kiện xác định VVH

$\rho_C$  - khối lượng thể tích của tầng xúc tác.

- Thông thường, người ta xác định VVH ở điều kiện nhiệt độ và áp suất ở đầu vào của thiết bị phản ứng. Tuy nhiên, trong một số trường hợp người ta xác định VVH ở điều kiện chuẩn 15 °C.
- Trong thực tế, tỉ số giữa chiều cao H của tầng xúc tác trên đường kính của hạt xúc tác phải lớn hơn 50 :

$$\frac{H}{d_p} > 50$$

- Trong trường hợp lưu thể là pha lỏng thì tỉ số này rất lớn, khoảng  $10^4$  ;
- Tổn thất áp suất cho phép trên một đơn vị chiều dài của tầng xúc tác phải  $< 2500 \text{ Pa/m}$  để đảm bảo quá trình vận hành của thiết bị phản ứng. Giá trị của tổn thất áp suất qua tầng hạt xúc tác được xác định bằng biểu thức của Ergun :

$$\frac{\Delta P}{H} = A \frac{\varepsilon_p^2}{(1 - \varepsilon_p)^3} \frac{\mu_F V_{SF}}{d_p^2} + B \frac{\varepsilon_p}{(1 - \varepsilon_p)^3} \frac{\rho_F V_{SF}^2}{d_p}$$

Với :  $\varepsilon_p$  : phần thể tích của các hạt xúc tác ;

$V_{SF}$  : vận tốc bề mặt của lưu thể ; đối với pha lỏng :  $V_{SF} \geq 1 \text{ cm/s}$

$\mu_F$  : độ nhớt động học của lưu thể ;

A, B : các hệ số ; đối với các hạt xúc tác dạng bi cầu thì : A = 150 ; B = 1,75

### V.3.c.2 Tầng xúc tác di động

- Các hạt chất xúc tác chuyển động tịnh tiến trong thiết bị phản ứng dạng ống từ trên xuống dưới tác dụng của lực trọng trường ;
- Theo chiều chuyển động của lưu thể, người ta phân biệt :
  - thiết bị phản ứng xuôi dòng : nếu lưu thể chuyển động từ trên xuống ;
  - thiết bị phản ứng ngược dòng : nếu lưu thể chuyển động từ dưới lên ;
  - thiết bị phản ứng chéo dòng : nếu lưu thể chuyển động theo phương ngang.

- Ta xét chủ yếu thiết bị phản ứng chéo dòng, thường được sử dụng trong quá trình reforming - xúc tác được tái sinh liên tục (régénératif) :
  - Trong đó, chất xúc tác chuyển động giữa 2 lớp lưới trụ đồng tâm. Nguyên liệu sẽ đi qua lớp lưới ngoài, xuyên ngang tầng xúc tác và sản phẩm được lấy ra qua lớp lưới trong.
  - Tổn thất áp suất qua lớp xúc tác cũng có thể được xác định qua biểu thức của Ergun. Tuy nhiên, trong trường hợp này phải xác định giá trị  $(1 - e_p)$  : độ rỗng của tầng xúc tác di động một cách chính xác bằng thực nghiệm cho mỗi loại chất xúc tác.
  - Sự tuần hoàn của chất xúc tác thường được đảm bảo bằng thiết bị nâng khí động thẳng đứng. Khi chất xúc tác đi xuống phía dưới của thiết bị phản ứng hoặc thiết bị tái sinh (có mật độ sít đặc : phase dense) sẽ được đưa vào bộ phận nâng khí động (Hình 7.11). Lúc đó, dòng khí thứ cấp sẽ đẩy các hạt xúc tác vào ống nâng chính giữa, tại đây, chúng lại được dòng khí sơ cấp kéo lên (có mật độ loãng : phase diluée) đến bình chứa chất xúc tác ở phía trên. Từ đó, chúng lại chuyển động xuống thiết bị phản ứng dưới tác dụng của lực trọng trường. Như vậy, lưu lượng chất xúc tác tuần hoàn liên tục trong hệ thống được điều khiển bởi năng suất của thiết bị nâng khí động.

### V.3.c.3 Tầng xúc tác sôi

- Trong trường hợp này, tầng xúc tác ở trạng thái tầng sôi do các hạt chất xúc tác được kéo lên (bởi một hay nhiều lưu thể chuyển động từ dưới lên trên) rồi lại rơi xuống dưới tác dụng của lực trọng trường.
- Theo bản chất của các lưu thể, người ta phân biệt :
  - Tầng sôi khí - rắn ;
  - Tầng sôi lỏng - rắn ;
  - Tầng sôi khí - lỏng - rắn ;
- Chuyển động tầng sôi của các hạt chất xúc tác chỉ đạt được khi vận tốc chuyển động từ dưới lên của lưu thể vượt quá một giới hạn nào đó và được gọi là vận tốc bề mặt tối thiểu của lưu thể  $(V_{SF})_m$  : vượt quá vận tốc này, tầng xúc tác ở trạng thái tầng sôi ; bé hơn vận tốc này, tầng xúc tác trở về trạng thái cố định.

$$(V_{SF})_m = \frac{33,7\mu_F}{d_p\rho_F} \left| \left( 1 + \frac{3,6 \times 10^{-5} (\rho_P - \rho_F) \rho_F d_p^3 g}{\mu_F^2} \right)^{1/2} - 1 \right|$$

- Khi cho một dòng lưu thể đi từ dưới lên qua một tầng xúc tác rắn, người ta đo độ tổn thất áp suất phụ thuộc vào vận tốc bề mặt  $V_{SF}$  của lưu thể và thu được một đường cong như hình 7.13.
- Khi  $V_{SF} < (V_{SF})_m$  : Tổn thất áp suất tăng khi  $V_{SF}$  tăng.
- Khi  $V_{SF} > (V_{SF})_m$  : Tổn thất áp suất không đổi khi  $V_{SF}$  tăng. Lúc đó, khối lượng biểu kiến của tầng xúc tác xem như không đổi
- Khi  $V_{SF} = u_T$  : Tổn thất áp suất giảm khi  $V_{SF}$  tăng, với  $u_T$  là vận tốc kéo theo các hạt xúc tác. Lúc đó, lực kéo của lưu thể sẽ thắng lực trọng trường và hạt chất xúc tác sẽ bị kéo theo dòng lưu thể.

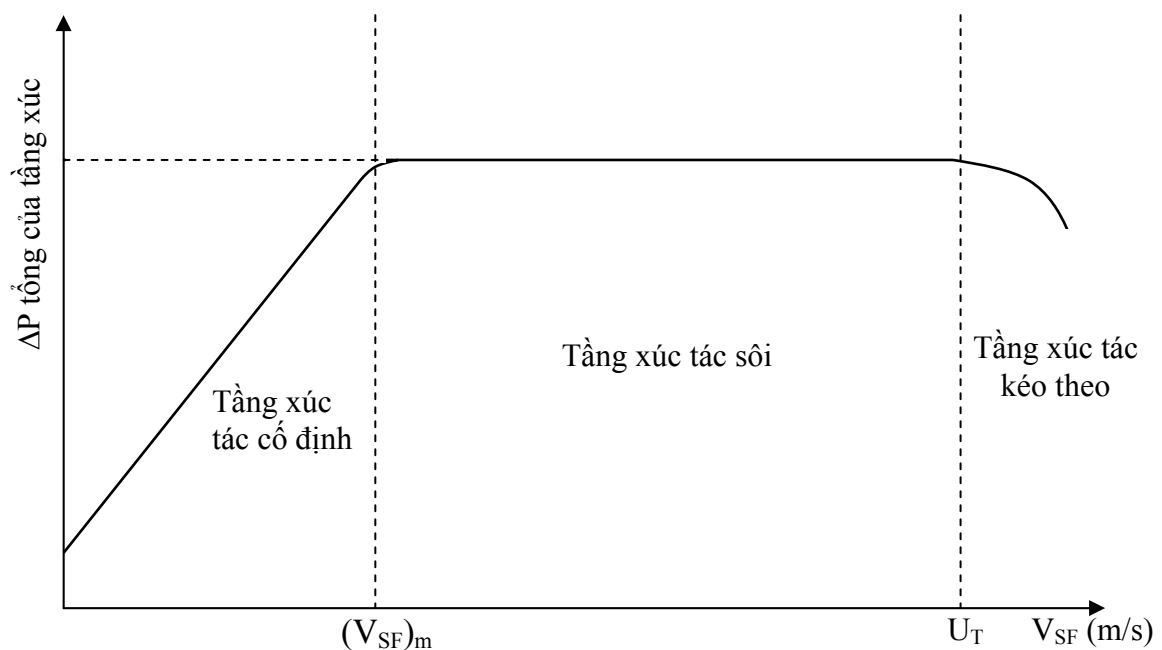


- Chuẩn số Reynolds :  $Re = \frac{d_p (V_{SF})_m \rho_F}{\mu_F}$
- Khi  $Re < 1$  : Xác định  $u_T$  theo định luật Stokes :  $u_T = \frac{(\rho_P - \rho_F)gd_p^2}{18\mu_F}$
- Khi  $Re > 10^3$  : Xác định  $u_T$  theo định luật Newton :  $u_T^2 = 3,1 \frac{(\rho_P - \rho_F)gd_p}{\rho_F}$
- Khi  $1 < Re < 10^3$  : Áp dụng công thức :  $\ln C_D = -5,50 + \frac{69,43}{\ln(Re) + 7,99}$

Với  $C_D$  : hệ số kéo theo ;

Và tính  $u_T$  theo công thức :

$$u_T^2 = \frac{4(\rho_P - \rho_F)gd_p}{3 C_D \cdot \rho_F}$$



- Để tránh sự kéo theo nhiều hạt xúc tác theo các dòng lưu thể, ta chọn vận tốc bề mặt của dòng lưu thể sao cho :  $(V_{SF})_m < V_{SF} < u_T$

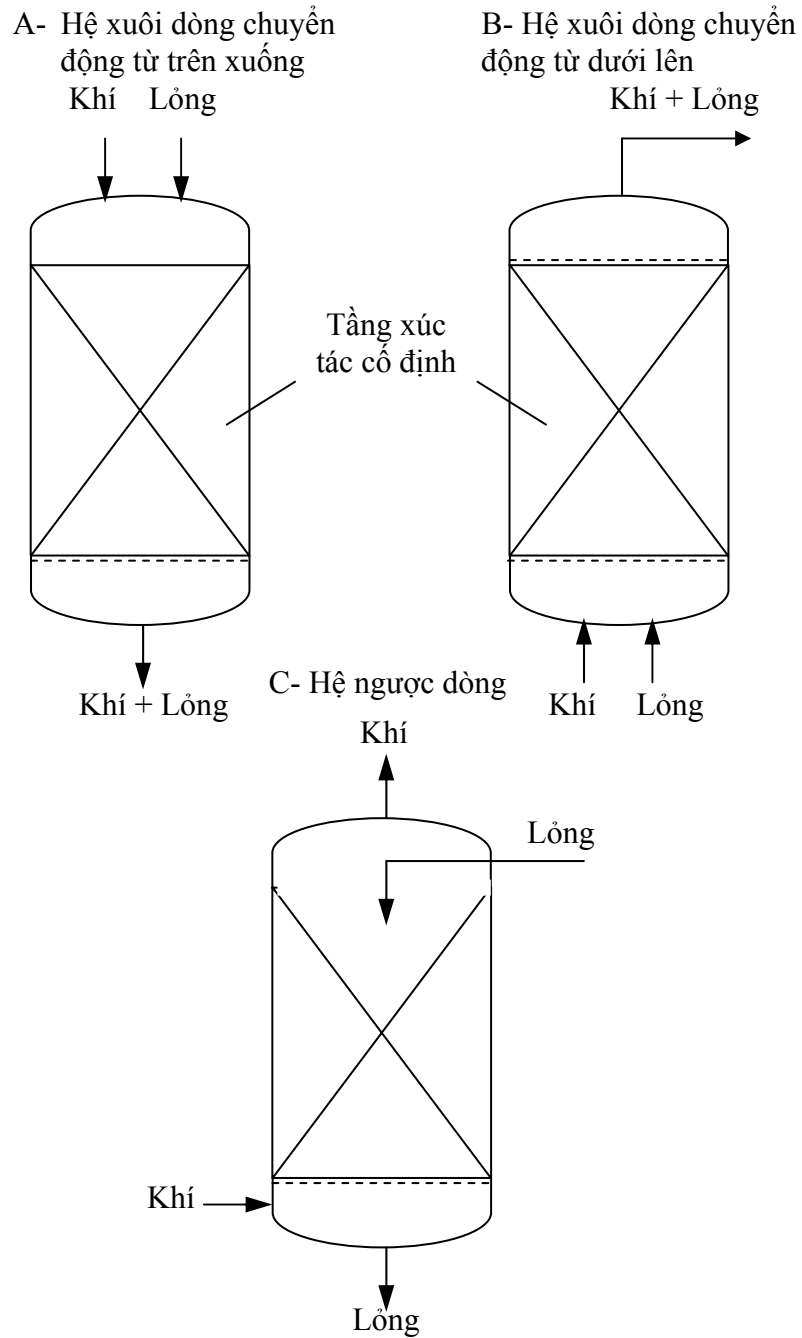
Tuy nhiên, vận tốc bề mặt tối thiểu  $(V_{SF})_m$  được tính trên cơ sở đường kính trung bình  $d_p$  của tầng xúc tác, trong khi đó, đối với  $u_T$  thì được tính trên cơ sở  $d_p$  là đường kính trung bình của các hạt bé nhất.

- Trong trường hợp thiết bị phản ứng tầng xúc tác kéo theo, người ta phải cố gắng tạo cho dòng lưu thể một vận tốc bề mặt  $V_{SF}$  tối thiểu bằng  $u_T$  tương ứng với đường kính của các hạt lớn nhất sẽ được kéo theo bởi dòng lưu thể.

### V.3.d Thiết bị phản ứng xúc tác rắn nhiều pha

#### V.3.d.1 Thiết bị phản ứng ba pha với tầng xúc tác cố định

- Tùy thuộc vào chiều chuyển động của hai pha khí và lỏng mà phân thành 3 loại :
  - Hệ xuôi dòng chuyển động từ trên xuống ;
  - Hệ xuôi dòng chuyển động từ dưới lên ;
  - Hệ ngược dòng ;



### V.3.d.1.1 Hệ xuôi dòng chuyển động từ trên xuống :

- thường được sử dụng nhất do dễ vận hành ;
- hiệu suất của thiết bị phản ứng phụ thuộc vào hiệu suất của đĩa phân phối lỏng ở phía trên tầng xúc tác ;
- Lượng lỏng tối thiểu để thấm ướt toàn bộ tầng xúc tác :

$$L_m = 0,47 \times \frac{e_p}{d_p} \left( \frac{\mu_L \rho_L}{g} \right)^{1/5} \sigma^{3/5}$$

- Tổng thất áp suất trên một đơn vị chiều dài của tầng xúc tác được xác định theo công thức sau :

$$\left( \frac{\Delta P}{H} \right)_{LG} = \delta_{LG} - g(\beta_L \cdot \rho_L + (1 - \beta_L) \rho_G)$$

Với  $\beta_L$  – Hệ số bão hoà lỏng và được tính theo biểu thức :

$$\beta_L = 1 - 10^{-\Gamma} \quad \text{Với} \quad \Gamma = 1,22 \times X_G^{0,15} \times Re_L^{-0,2} \times We_L^{0,15}$$

$$X_G = \frac{V_{SG}}{V_{SL}} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \quad Re_L = \frac{\rho_L \cdot V_{SL} \cdot d_p}{\mu_L} \quad We_L = \frac{\rho_L \cdot V_{SL}^2 \cdot d_p}{\sigma} \quad (\text{chuẩn số Weber})$$

$$\delta_{LG} = F_{LG} \frac{2 \rho_G V_{SG}^2}{d_h} \quad \text{Với } d_h \text{ là đường kính thủy lực của hạt xúc tác : } d_h = d_p \left( \frac{16(1 - e_p)^3}{9\pi e_p^2} \right)^{1/3}$$

$$\text{Và : } F_{LG} = \kappa^{-1,5} (31,3 + 17,5 \times \kappa^{-0,5}) \quad \text{Với : } \kappa = X_G (Re_L \cdot We_L)^{0,25}$$

$X_G, Re_L, We_L, \Gamma, \kappa, F_{LG}$  đều là các đại lượng không thứ nguyên

- Ta cũng tính được phần thể tích của thiết bị phản ứng bị chiếm chỗ bởi pha lỏng và pha khí theo biểu thức sau :

$$e_L = \beta_L (1 - e_p) \quad \text{và} \quad e_G = (1 - \beta_L) (1 - e_p)$$

### V.3.d.1.2 Hệ xuôi dòng chuyển động từ dưới lên

- Không cần bộ phận phân phối lỏng mà vẫn đảm bảo pha lỏng thấm ướt toàn bộ các hạt xúc tác trong tầng xúc tác ;
- Chỉ sử dụng trong trường hợp năng suất nhỏ, đặc biệt đối với các mô hình thiết bị phản ứng thí nghiệm ;
- Tổng thất áp suất cũng được tính như trường hợp trên với giả thiết rằng tầng xúc tác là cố định, các hạt xúc tác không bị kéo theo bởi các dòng lưu thể đi lên.

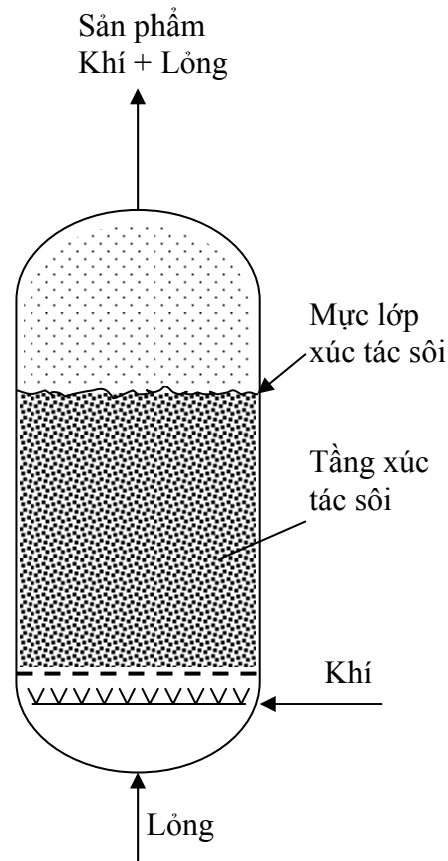
### V.3.d.1.3 Hệ ngược dòng

- Được ứng dụng trong một số quá trình thực tế, nhất là Đối với các quá trình phản ứng cân bằng ;
- Đặc biệt hiệu quả đối với thiết bị « chưng cất - phản ứng » (distillation réactive) sử dụng trong quá trình tổng hợp MTBE. Chất xúc tác trong trường hợp này là nhựa trao đổi ion dạng bị cầu, đường kính khoảng 1 mm. Đây là thiết bị kết hợp giữa tháp chưng cất và thiết

bị phản ứng, trong đó khu vực phản ứng nằm ở phần trên với nhiều tầng xúc tác. Như vậy, người ta thực hiện đồng thời quá trình tách MTBE sản phẩm và quá trình chuyển hóa iso-butène. Theo nguyên tắc Le Chatellier, với một phản ứng thuận nghịch, khi ta tiến hành loại một cấu tử nào đó thì cân bằng sẽ dịch chuyển về phía tạo thành cấu tử này. Ở đây, sản phẩm MTBE tạo thành được tách ra liên tục nhờ chưng cất nên cân bằng của phản ứng dịch chuyển triệt để về phía tạo thành MTBE nên hiệu suất chuyển hóa iso-butène rất cao.

### V.3.d.2 Thiết bị phản ứng ba pha với tầng xúc tác sôi (A lit bouillonnant)

- Sơ đồ :



- Hai pha lỏng và khí vào thiết bị phản ứng, đi từ dưới lên và tạo ra trạng thái chuyển động sôi dưới dạng huyền phù cho các hạt xúc tác có đường kính khoảng  $1 \div 5$  mm. Sau đó, hỗn hợp sản phẩm khí - lỏng đi ra từ phần trên của thiết bị phản ứng mà không kéo theo các hạt xúc tác.
- Xác định vận tốc bề mặt tối thiểu của các lưu thể : Ta áp dụng biểu thức đã được đề cập đến trong phần thiết bị phản ứng tầng sôi xúc tác rắn 1 lưu thể, nhưng ở đây sẽ bao gồm hai đại lượng tính cho hai lưu thể lỏng và khí.

$$(V_{SL})_m = \frac{33,7\mu_L}{d_p\rho_L} \left| \left( 1 + \frac{3,6 \times 10^{-5} (\rho_p - \rho_L)\rho_L d_p^3 g}{\mu_L^2} \right)^{1/2} - 1 \right|$$

$$(V_{SG})_m = \frac{33,7\mu_G}{d_p\rho_G} \left| \left( 1 + \frac{3,6 \times 10^{-5} (\rho_p - \rho_G)\rho_G d_p^3 g}{\mu_G^2} \right)^{1/2} - 1 \right|$$

- Tổng thất áp suất được tính đơn giản dựa trên áp suất tĩnh :

$$\Delta P = (\rho_p e_p + \rho_L e_L + \rho_G e_G) Hg$$

Với H - chiều cao của tầng xúc tác sôi.

Và  $e_L$  được xác định theo công thức :

$$e_L = 1,504(Fr)_G^{-0,086} (Fr)_L^{0,234} (Re)_L^{-0,082} (We)^{0,092}$$

Với Fr - chuẩn số Froude :  $(Fr)_G = \frac{V_{SG}^2}{g \cdot d_p}$  và  $(Fr)_L = \frac{V_{SL}^2}{g \cdot d_p}$

We - chuẩn số Weber :  $We = \frac{V_{SG} \cdot \mu_L}{\sigma}$

Ta lại có biểu thức :  $(e_L + e_G) = 1,40(Fr)_L^{0,17} (We)^{0,078} = 1 - e_p$

Từ đó ta tính được tổng thất áp suất  $\Delta P$  và nên cộng thêm giá trị tổng thất áp suất do đĩa phân phối lỏng khí.

## V.4 Phản ứng rắn - lưu chất không xúc tác

### V.4.a Đại cương

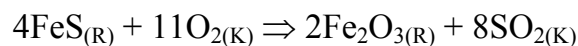
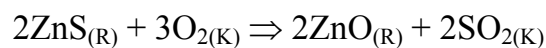
- ♦ Xét các phản ứng xảy ra giữa pha khí (hoặc pha lỏng) với pha rắn không phải là chất xúc tác :

$A$  (lưu chất) +  $bB$  (rắn)  $\Rightarrow$  sản phẩm ở pha lỏng (pha khí) /pha rắn hoặc cả hai pha

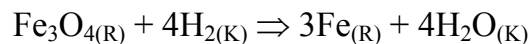
- ♦ Chia làm 2 loại :

- Những phản ứng trong đó hạt rắn không thay đổi kích thước đáng kể như :

- phản ứng oxy hóa hoặc phản ứng ngưng tụ để cho oxyt kim loại :



- phản ứng điều chế kim loại từ oxyt kim loại :

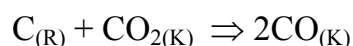
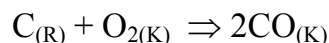
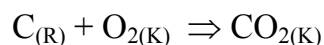


- phản ứng mạ kim loại để bảo vệ bề mặt kim loại :

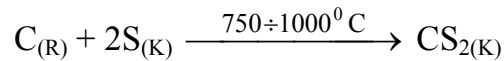


- Những phản ứng trong đó kích thước hạt rắn thay đổi đáng kể như :

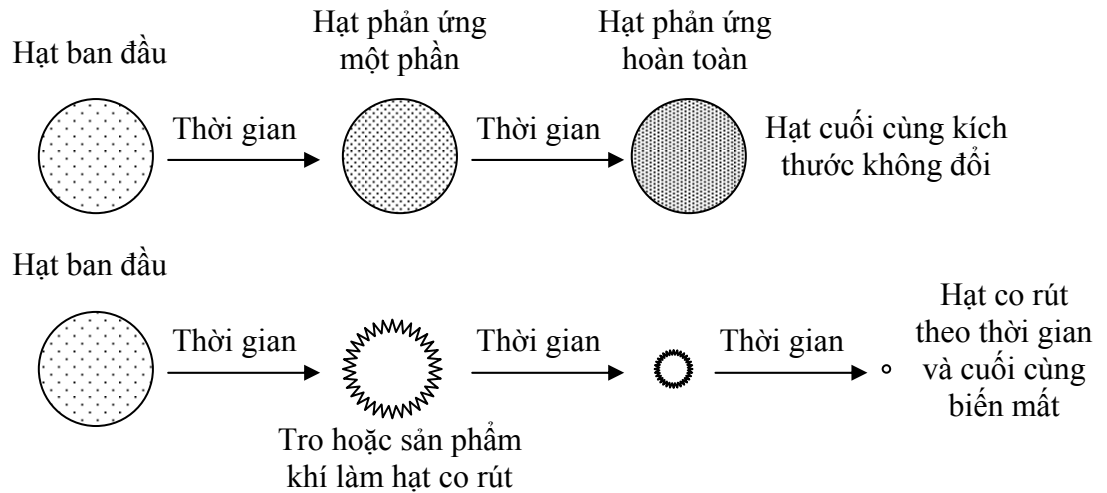
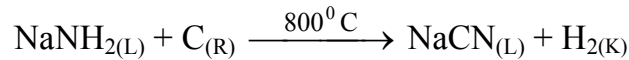
- phản ứng cháy của than, củi :



- phản ứng sản xuất carbon disulfur :

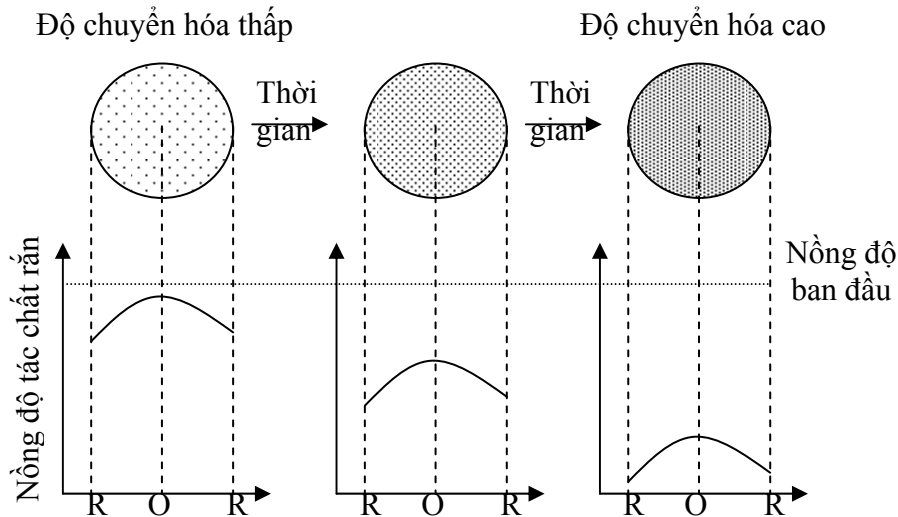


- sản xuất cyanur natri từ Natri amid :



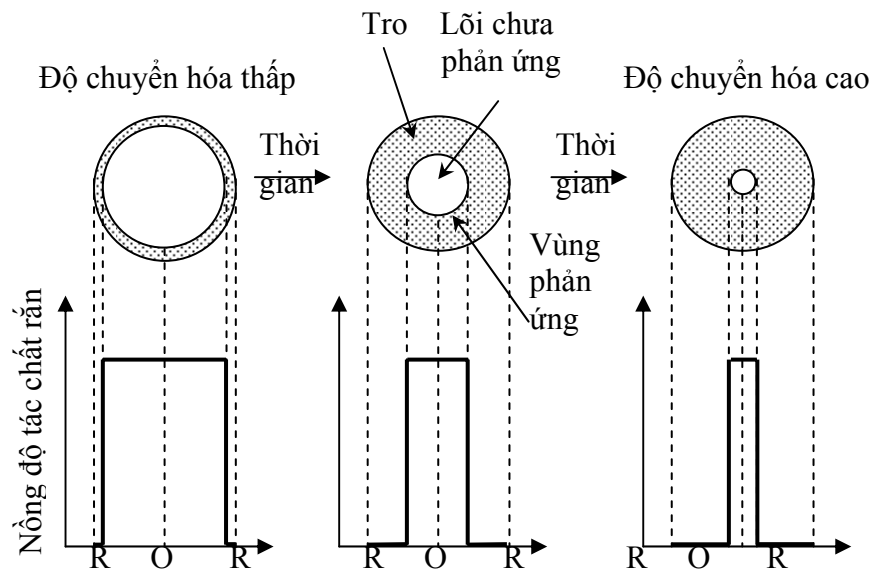
#### V.4.b Mô hình phản ứng

- ◆ Để thiết lập biểu thức vận tốc phản ứng rắn - lưu chất không có chất xúc tác, ta phải xác định rõ mô hình phản ứng xảy ra. Nếu đã chọn mô hình thì phải chấp nhận biểu thức vận tốc tương đương và ngược lại.
- ◆ Có 2 mô hình được lý tưởng hóa đơn giản là :
  - *Mô hình chuyển hóa liên tục* : tác chất khí (hoặc lỏng) xâm nhập vào các hạt chất rắn và phản ứng xảy ra ở khắp hạt rắn, liên tục với vận tốc khác nhau trong hạt rắn. Như vậy, tác chất rắn tham gia phản ứng liên tục trong toàn bộ hạt
  - *Mô hình lõi chưa chuyển hóa* : tác chất khí ban đầu chỉ xâm nhập vào lớp vỏ ngoài của hạt rắn và phản ứng chỉ xảy ra ở lớp vỏ ngoài này. Vùng phản ứng sau đó tiến dần vào bên trong, bỏ lại ở bên ngoài lớp vật chất đã hoàn toàn chuyển hóa và những chất trơ (tro). Như vậy, tại thời điểm bất kỳ luôn luôn tồn tại lõi vật chất chưa chuyển hóa có đường kính giảm dần theo thời gian phản ứng



Hình : Mô hình chuyển hóa liên tục

- ♦ Thực tế cho thấy : mô hình lõi chưa chuyển hóa phản ánh được nhiều trường hợp của



Hình : Mô hình lõi chưa chuyển hóa

phản ứng lưu chất - rắn một cách khá trung thực (ta thường quan sát thấy một lớp tro bao bọc lõi tác chất chưa phản ứng)  $\Rightarrow$  dùng mô hình này để thiết lập phương trình vận tốc và sau đó áp dụng vào thiết kế. Để thuận lợi, ta xét lưu thể xung quanh chất rắn là chất khí, với chất lỏng chứng minh hoàn toàn tương tự

#### V.4.c Vận tốc phản ứng theo mô hình lõi chưa chuyển hóa

Mô hình bao gồm 5 giai đoạn xảy ra nối tiếp nhau :

- 1- Tác chất khí A khuếch tán qua lớp phim khí bao bọc xung quanh hạt rắn (lớp biên thủy lực) để đến bề mặt ngoài hạt rắn
- 2- Tác chất khí A tiếp tục khuếch tán qua lớp tro để đến bề mặt lõi chất rắn chưa phản ứng
- 3- phản ứng giữa tác chất khí A và chất rắn xảy ra trên bề mặt lõi chất rắn chưa phản ứng

- 4- Các sản phẩm tạo thành ở thể khí sẽ khuếch tán qua lớp tro để đến bề mặt ngoài hạt rắn
- 5- Các sản phẩm tạo thành ở thể khí sẽ tiếp tục khuếch tán qua lớp phim khí để nhập vào trong dòng khí

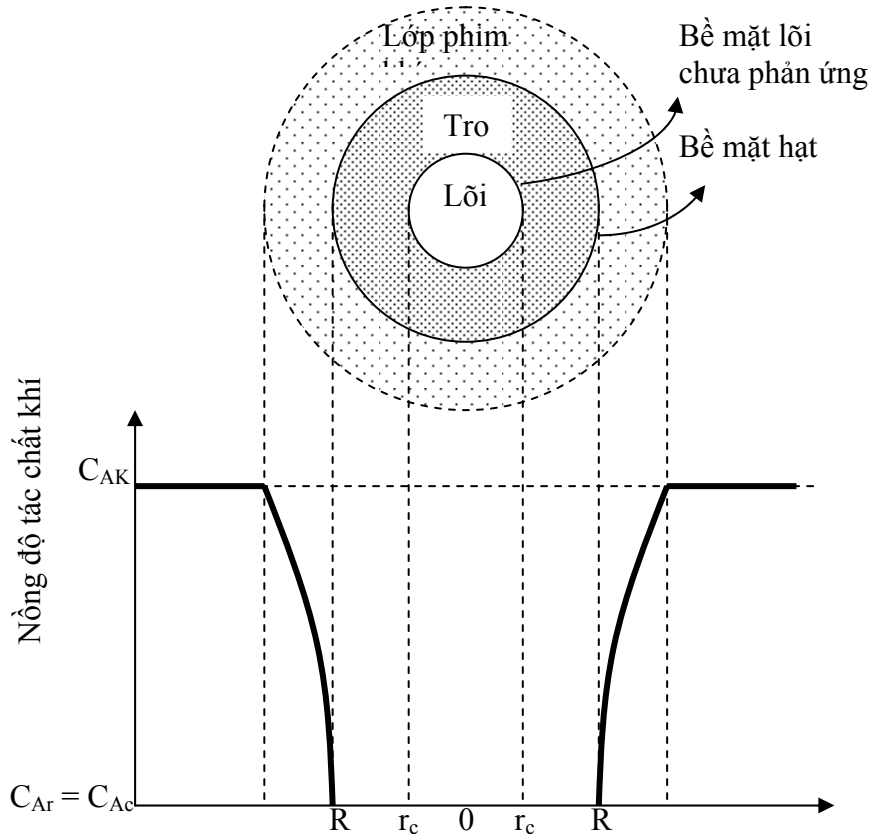
Mô hình trên đây là mô hình tổng quát, có nhiều trường hợp sẽ thiếu một hoặc nhiều giai đoạn trên, chẳng hạn sản phẩm không sinh ra sản phẩm khí hoặc phản ứng không thuận nghịch thì giai đoạn 4 và 5 sẽ không tạo nên trở lực nào cho phản ứng. Ngoài ra, ta còn có thể đơn giản hóa mô hình bằng khái niệm giai đoạn kiểm soát vận tốc vì các giai đoạn xảy ra liên tiếp nhau và không nhất thiết trở lực của các giai đoạn trên đều có cùng độ lớn.



Để đơn giản việc phân tích mô hình lõi chưa chuyển hóa, ta xem hạt rắn là hạt đơn hình cầu và các giai đoạn thành phần có thể được xem như thuộc 3 dạng trở lực chính :

- trở lực do khuếch tán qua lớp phim khí
- trở lực do khuếch tán qua lớp tro
- trở lực do phản ứng

*V.4.c.1 Giai đoạn khuếch tán qua lớp phim khí là giai đoạn kiểm soát*



Gọi :  $R$  - bán kính của hạt rắn ban đầu

$r_c$  - bán kính lõi chưa chuyển hóa

$C_{AK}$ ,  $C_{Ar}$ ,  $C_{Ac}$  - nồng độ tác chất A trong dòng khí, tại bề mặt hạt ban đầu và tại bề mặt lõi chưa chuyển hóa



Trong trường hợp này nồng độ của tác chất tại mặt giao tiếp giữa lớp phim khí và lớp tro luôn luôn bằng 0 :  $C_{Ak} - C_{Ar} = C_{Ak} = \text{const}$  tại mọi thời điểm

Với phản ứng không thuận nghịch :  $C_{Ar} = C_{Ac} = 0$

Từ phương trình tỉ lượng, ta có :  $dN_B = b dN_A$ , nên biểu thức vận tốc có thể viết là :

$$\begin{aligned} (-r_B) &= -\frac{1}{S_0} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} \\ &= b k_k (C_{Ak} - C_{Ar}) = b k_k C_{Ak} = \text{const} \end{aligned} \quad (1)$$

Với :  $k_k$  là hệ số truyền khối của A trong pha khí, m/s

Nếu gọi  $\rho_B$  là khối lượng mol của B, ta được :

$$N_B = \rho_B \cdot V_h = \rho_B \cdot \left( \frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) \quad (2)$$

Với  $V_h$  là thể tích của hạt rắn hình cầu. Lấy vi phân phương trình trên :

$$dN_B = b dN_A = \rho_B dV_h = 4\rho_B \pi r_c^2 dr_c \quad (3)$$

Thay (3) vào (1), ta được biểu thức vận tốc biểu diễn sự biến thiên của bán kính lõi chưa chuyển hóa theo thời gian :

$$(-r_B) = -\frac{1}{S_0} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \cdot \frac{4\rho_B \pi r_c^2 dr_c}{dt} = -\frac{\rho_B \cdot r_c^2}{R^2} \cdot \frac{dr_c}{dt} = b k_k C_{Ak} \quad (4)$$

Sắp xếp lại và lấy tích phân :

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_{R}^{r_c} r_c^2 dr_c = b k_k C_{Ak} \int_0^t dt$$

Từ đó tính được thời gian cần thiết để đạt đến độ chuyển hóa nào đó :

$$t = \frac{\rho_B R}{3 b k C_{Ak}} \left[ 1 - \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \right]$$

Nếu gọi  $\theta$  - thời gian để hạt rắn phản ứng hoàn toàn  $\Leftrightarrow r_c = 0$ , ta có :

$$\theta = \frac{\rho_B R}{3 b k_k C_{Ak}} \Rightarrow \frac{t}{\theta} = 1 - \left( \frac{r_c}{R} \right)^3$$

Và gọi  $x_B$  độ chuyển hóa của hạt rắn :

$$1 - x_B = \frac{\text{Thể tích lõi chưa chuyển hóa}}{\text{Thể tích ban đầu của hạt}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_c^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} = \left( \frac{r_c}{R} \right)^3$$

$$\text{Do đó : } \frac{t}{\theta} = 1 - \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 = x_B$$

#### V.4.c.2 Giai đoạn khuếch tán qua lớp tro là giai đoạn kiểm soát

Trong trường hợp này, việc phân tích thiết lập phương trình vận tốc khá phức tạp vì lõi chưa chuyển hóa càng lúc càng co lại làm cho bề dày lớp tro càng ngày càng tăng thêm, nghĩa là trở lực của lớp tro tăng theo thời gian. Ta chia giai đoạn này thành 2 giai đoạn nhỏ :

- ♦ Giai đoạn 1 : trong giai đoạn này, có thể xem kích thước lõi không đổi, trong khi A khuếch tán qua lớp tro để vào bên trong. Điều này cũng hợp lý vì A có thể di chuyển qua lớp tro với vận tốc gấp cả ngàn lần vận tốc lõi co rút (tương ứng với tỉ số khối lượng riêng của chất rắn và chất khí). Do đó gradient nồng độ A qua lớp tro không đổi theo thời gian. Ở trạng thái ổn định này, vận tốc phản ứng sẽ tương ứng với vận tốc khuếch tán qua bất kỳ mặt cầu nào của lớp tro. Áp dụng định luật Fick II :

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \cdot D_{Ae} \frac{dC_A}{dr} \quad (5)$$

Trong đó,  $D_{Ae}$  là hệ số khuếch tán của tác chất khí qua lớp tro,  $m^2/s$ . Thường rất khó xác định giá trị của đại lượng này vì tính chất của lớp tro rất nhạy với các tạp chất không tinh khiết trong chất rắn và sự biến đổi môi trường xung quanh hạt.

Lấy tích phân qua lớp tro với  $r$  biến thiên từ  $R$  đến  $r_c$  :

$$\begin{aligned} -\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} &= 4\pi \cdot D_{Ae} \int_{C_{Ak}=C_{Ar}}^{C_{Ac}=0} dC_A \\ \Rightarrow -\frac{dN_A}{dt} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) &= 4\pi \cdot D_{Ae} C_{Ak} \quad (6) \end{aligned}$$

- ♦ Giai đoạn 2 : trong giai đoạn này, ta cho kích thước lõi chưa phản ứng thay đổi theo thời gian. Lõi càng lúc càng giảm dần kích thước trong khi đó bề dày của lớp tro tăng lên, làm giảm thông lượng khuếch tán của A. Phương trình vận tốc bây giờ chứa 3 biến số :  $t$ ,  $N_A$ ,  $r_c$ , do đó phải khử bớt 1 biến theo 2 biến kia trước khi lấy tích phân.

Thay phương trình (3) vào (6), tách biến số và lấy tích phân ta được :

$$-\rho_B \int_R^{r_c} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b \cdot D_{Ae} C_{Ak} \int_0^t dt$$

Hay thời gian cần thiết để đạt đến độ chuyển hóa nào đó :

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b D_A C_{Ak}} \left[ 1 - 3 \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \right]$$

Thời gian  $\theta$  để hạt rắn phản ứng hoàn toàn  $\Leftrightarrow r_c = 0$ , ta có :  $\theta = \frac{\rho_B R^2}{6b D_A C_{Ak}} \quad (7)$

$$\Rightarrow \frac{t}{\theta} = 1 - 3 \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{R} \right)^3$$

Hay tính theo độ chuyển hóa  $x_B$  của hạt rắn :  $\frac{t}{\theta} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$

#### V.4.c.3 Giai đoạn phản ứng hóa học là giai đoạn kiểm soát

Trong trường hợp này, phản ứng không chịu ảnh hưởng của lớp tro mà chỉ phụ thuộc vào bề mặt ngoài của lõi :  $S_c = 4\pi r_c^2$ . Do đó, biểu thức vận tốc phản ứng được cho bởi các phương trình (1), (2) và (3) :

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} = b k_r C_{Ak} \quad (8)$$

Với  $k_r$  là hằng số vận tốc phản ứng bậc một xảy ra trên bề mặt lõi,  $s^{-1}$

Kết hợp (5) và (3), ta được : 
$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{4\rho_B \pi r_c^2 dr_c}{dt} = -\rho_B \cdot \frac{dr_c}{dt} = b k_r C_{Ak}$$

Hay : 
$$-\rho_B \cdot \int_R^{r_c} dr_c = b k_r C_{Ak} \int_0^t dt$$

Suy ra, thời gian cần thiết để đạt đến độ chuyển hóa nào đó : 
$$t = \frac{\rho_B}{b k_r C_{Ak}} (R - r_c)$$

Thời gian  $\theta$  để hạt rắn phản ứng hoàn toàn  $\Leftrightarrow r_c = 0$ , ta có : 
$$\theta = \frac{\rho_B R}{b k_r C_{Ak}} \quad (9)$$

$$\Rightarrow \frac{t}{\theta} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - x_B)^{1/3}$$

#### V.4.c.4 Biểu thức vận tốc trong trường hợp tổng quát

Các trở lực trên xảy ra nối tiếp nhau, do đó ta có thể kết hợp các trở lực này theo 2 cách :

- ◆ Thời gian cần thiết để đạt đến độ chuyển hóa nào đó là tổng thời gian cần thiết để vượt qua từng trở lực này :  $t_\Sigma = t_{\text{phim}} + t_{\text{tro}} + t_{\text{lõi}}$
- ◆ Hay khi chuyển hóa hoàn toàn :  $\theta_\Sigma = \theta_{\text{phim}} + \theta_{\text{tro}} + \theta_{\text{lõi}}$
- ◆ Kết hợp các trở lực riêng để cho biểu thức vận tốc tổng quát :

$$(-r_A) = -\frac{1}{S_0} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{b C_A}{\frac{1}{k_k} + \frac{R(R - r_c)}{r_c D_{Ae}} + \frac{R^2}{r_c^2 k_r}}$$

Hay 
$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{\frac{b C_B}{\rho_B}}{\frac{r_c^2}{R^2 k_k} + \frac{(R - r_c)r_c}{R D_{Ae}} + \frac{1}{k_r}} \quad (9)$$

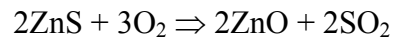
Ta thấy rằng trở lực thay đổi theo  $r_c$  nghĩa là theo sự tiến triển của phản ứng. Từ lúc hạt rắn bắt đầu phản ứng cho đến khi phản ứng hoàn toàn thì trở lực trung bình của 3 giai đoạn là :

$$-\frac{1}{S_0} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \bar{k}_r C_A = \frac{C_A}{\frac{1}{k_r} + \frac{R}{2D_{Ae}} + \frac{3}{k_r}} \quad (7)$$

### Ví dụ :

Nung quặng ZnS :

- 1- Dưới dạng các hạt hình cầu đường kính 2 mm trong một dòng khí chứa 8% oxygen ở 900°C. Phản ứng xảy ra theo phương trình sau :



giả sử phản ứng xảy ra theo mô hình lõi chưa chuyển hóa, tính thời gian cần thiết để chuyển hóa toàn bộ hạt

- 2- Lập lại quá trình tính toán trên với đường kính hạt là 0,2 mm

- Biết : - khối lượng riêng của hạt rắn : 4,13 kg/m<sup>3</sup>  
 - hằng số vận tốc phản ứng :  $k_r = 2$  cm/s  
 - áp suất : 1 at  
 - hệ số khuếch tán :  $D_{Ae} = 0,08$  cm<sup>2</sup>/s

**ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM  
KHOA HOÁ**

\*\*\*\*\*

**BÀI GIẢNG MÔN:**

**HÓA KỸ THUẬT**

*TRẦN THỊ NGỌC BÍCH*

# **Chương I: NGUYÊN TẮC CỦA NỀN SẢN XUẤT HÓA HỌC**

## **Mở đầu: Đối tượng của hoá học công nghiệp**

Sản phẩm của công nghệ hoá học đóng vai trò rất quan trọng trong sự phát triển của một quốc gia. Từ những sản phẩm sử dụng trong sinh hoạt đến các sản phẩm công nghệ cao đều được sản xuất từ những nhà máy hoá học.

Quá trình sản xuất hoá học ở qui mô công nghiệp phụ thuộc rất nhiều yếu tố. Ngoài việc nghiên cứu động học các chuyển hoá hoá học cơ bản để chọn lựa cấu tạo thiết bị, xác định các tính chất như độ bền hoá, bền nhiệt, bền cơ học của thiết bị, nó còn giúp lựa chọn nguyên liệu và tổ chức lực lượng lao động phù hợp.

Tổ chức một quá trình sản xuất phải tính đến yếu tố kinh tế, tính kinh tế phụ thuộc

- Chất lượng và giá thành của nguyên liệu,
- Năng lượng tiêu tốn cho một đơn vị sản phẩm
- Trình độ cơ khí hoá, tự động hoá quá trình sản xuất.

### **Một cách tổng quát nhiệm vụ chủ yếu của công nghiệp hoá học là:**

- Từ nguyên liệu đầu điều chế, tổng hợp thành các chất có giá trị khác nhau
- Nghiên cứu quá trình sản xuất hoàn chỉnh để đạt hiệu quả tốt nhất mà không gây ô nhiễm môi trường. Không ngừng cải tiến thiết bị để đáp ứng yêu cầu ngày càng cao của sản phẩm.
- Xác định các chế độ kỹ thuật để tăng năng suất, chất lượng sản phẩm ổn định.
- Xác định hiệu quả kinh tế và giải quyết hàng loạt các vấn đề kinh tế, kỹ thuật.

### **Những chỉ tiêu quan trọng đặc trưng cho hiệu quả kinh tế của một quá trình CN hoá học:**

- Tiêu hao nguyên liệu, nhiên liệu cho một đơn vị sản phẩm thấp nhất.
- Hiệu suất và chất lượng sản phẩm cao nhất.
- Giá thành hạ.

**Phương hướng hiện nay của ngành hoá học thế giới:** giải quyết, p/ triển các mối liên quan:

- Đạt tối đa năng suất với một thiết bị sản xuất.
- Cơ khí hoá các quá trình lao động.
- Tự động hoá và điều khiển từ xa, thay các quá trình gián đoạn thành quá trình liên tục
- Sử dụng tổng hợp nguyên liệu.
- Liên hiệp các xí nghiệp sản xuất hoá học liên quan

Để đáp ứng các nhu cầu đặt ra ở trên, thực tế sản xuất hoá học phải tuân theo một số các nguyên tắc cơ bản sau

## **1.1. TĂNG TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HÓA HỌC**

Sản xuất hóa học là làm biến đổi thành phần hóa học của nguyên liệu để tạo ra các sản phẩm nhờ các phản ứng hóa học. Vì vậy, tốc độ của quá trình sản xuất phụ thuộc vào tốc độ của các phản ứng hóa học.  $\rightarrow$  Tăng tốc độ của các phản ứng hóa học  $\rightarrow$  tác động đến giá thành sản phẩm.

Giả sử trong một hệ xảy ra phản ứng hóa học giữa hai chất A và B ta có phương trình:



Phương trình tổng quát biểu thị tốc độ phản ứng:  $v = \frac{dC}{dt}$

Đó là sự biến thiên nồng độ của các chất tham gia phản ứng/đơn vị thời gian.

- Với phản ứng một chiều diễn ra trong hệ đồng thể:

$$V = k \cdot C_a^m \cdot C_b^n$$

$C_a$  - Nồng độ chất A

$C_b$  - Nồng độ chất B

$k$  - Hằng số tốc độ phản ứng

$m, n$  - Hệ số tỉ lượng của các chất tương ứng

- Với phản ứng thuận nghịch và diễn ra trong hệ đồng thể:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 C_a^m \cdot C_b^n - k_2 C_d^q$$

- Nếu phản ứng hóa học xảy ra trong hệ dị thể (giữa khí - lỏng, khí - rắn, lỏng - rắn) thì ngoài yếu tố nồng độ, tốc độ phản ứng còn phụ thuộc vào diện tiếp xúc của các pha.

$$V = k \cdot \Delta C \cdot F$$

$\Delta C$  - Các yếu tố nồng độ

$F$  - Diện tích tiếp xúc

Ngoài các yếu tố trên trong phương trình tốc độ còn có các yếu tố khác như chiều chuyển động của các chất tham gia phản ứng trong thiết bị (ngược chiều, cùng chiều...).

⇒ Để tăng tốc độ của phản ứng ta phải tăng hệ số tốc độ  $k$ . Hệ số này phụ thuộc vào nhiệt độ và chất xúc tác của phản ứng.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

$E$  - Năng lượng hoạt động hóa học của phản ứng

$T$  - Nhiệt độ tuyệt đối

$R$  - Hằng số khí

*Khi dùng xúc tác thì năng lượng hoạt động hóa học của phản ứng ( $E$ ) sẽ giảm do đó làm tăng hệ số tốc độ của phản ứng ( $k$ ). Nhiệt độ tăng cũng làm tăng hệ số tốc độ phản ứng.*

### 1.1.1. Tăng nồng độ các chất tham gia phản ứng

\* Các nguyên liệu ban đầu cần phải làm giàu, tức là loại bỏ bớt tạp chất.

\* Khuếch tán sản phẩm ra khỏi vùng phản ứng

Làm giảm tốc độ phản ứng nghịch, hoặc hạ thấp nồng độ cân bằng để tăng chênh lệch giữa nồng độ thực và nồng độ cân bằng.

Các phương pháp thường được dùng như sau:

- Sản phẩm ở thể khí: Dùng phương pháp ngưng tụ hấp thụ s/phẩm ra khỏi vùng p/ ứng.

- Sản phẩm ở thể lỏng: Tùy theo tính chất của sản phẩm mà có thể thực hiện tách sản phẩm bằng phương pháp kết tinh, cho bay hơi hoặc hấp thụ vào chất rắn.

- Sản phẩm ở thể rắn: Tháo sản phẩm ra liên tục để tăng nồng độ các cấu tử ban đầu

### 1.1.2. Sử dụng xúc tác thích hợp

Dùng xúc tác làm giảm năng lượng hoạt hóa  $E$  nên tăng hằng số tốc độ  $k$  vì vậy làm tăng vận tốc phản ứng. Trong thực tế, hầu hết các quá trình sản xuất hóa học đều sử dụng các chất xúc tác để làm tăng tốc độ. Rất nhiều quá trình nếu thiếu chất xúc tác, trong điều kiện bình thường phản ứng hóa học xảy ra rất chậm, thậm chí hầu như không xảy ra, nhưng khi có mặt xúc tác thích hợp, ở nhiệt độ thích hợp thì phản ứng xảy ra nhanh gấp hàng triệu lần

Công nghiệp sản xuất các hợp chất hữu cơ càng cần có xúc tác. Ngoài các xúc tác hóa học còn có các xúc tác vi sinh.

### 1.1.3. Tăng nhiệt độ phản ứng

Như trên đã giải thích khi tăng nhiệt độ sẽ tăng hằng số tốc độ của phản ứng. Trong sản xuất hóa học hầu hết các phản ứng đều diễn ra ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ thường, có khi rất cao. Về mặt lí thuyết nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng tăng, nhưng ở nhiệt độ cao nhiều chất bị phân hủy, sự ăn mòn thiết bị rất nhanh, tiêu hao nhiều năng lượng cho quá trình sản xuất nên sự tăng nhiệt độ cần phù hợp với tình hình thực tế sản xuất.

### 1.1.4. Tăng diện tích tiếp xúc

Nhiều quá trình hóa học diễn ra trong hệ dị thể, trong trường hợp đó phản ứng diễn ra trên ranh giới tiếp xúc giữa hai pha, vì vậy tăng diện tích tiếp xúc giữa chúng sẽ làm tăng mạnh tốc độ của quá trình.

- Chất rắn thường được đập, nghiền.
- Chất lỏng đưa vào thiết bị dưới dạng dòng chảy hoặc tưới chảy tràn trên các vật đệm
- Khuấy trộn.

## 1.2. THỰC HIỆN CÁC QUÁ TRÌNH LIÊN TỤC TUẦN HOÀN KÍN

Trong sản xuất có những quá trình gián đoạn, liên tục, tuần hoàn

Quá trình liên tục là quá trình được thực hiện không mang tính chu kỳ: nguyên liệu được đưa vào đồng thời sản phẩm được lấy ra khỏi thiết bị một cách liên tục, các điều kiện phản ứng trong thiết bị luôn luôn ổn định. Quá trình liên tục có các ưu điểm sau:

- Năng suất làm việc của thiết bị cao, giảm được giá thành sản phẩm.
- Do giữ ổn định điều kiện làm việc của thiết bị nên dễ dàng tự động và cơ khí hóa.
- Giảm được chi phí xây dựng trên một đơn vị sản phẩm.

Đối với những quá trình hiệu suất chuyển hóa thấp, cần đưa các chất ban đầu chưa phản ứng quay trở lại điều kiện phản ứng ban đầu để tận dụng triệt để nguyên liệu, hiệu suất chuyển hóa. Quá trình như vậy gọi là quá trình liên tục tuần hoàn kín,

## 1.3. LIÊN HIỆP GIỮA CÁC XÍ NGHIỆP VÀ NHÀ MÁY

Trong sản xuất hóa học, có thể sản phẩm của nhà máy này là nguyên liệu của nhà máy khác hoặc nguyên liệu của nhà máy này là phế phẩm của nhà máy kia, vì vậy, sự liên hiệp sẽ làm giảm bớt chi phí vận chuyển, bảo đảm an toàn sản xuất, góp phần chống ô nhiễm môi trường, từ đó làm giảm giá thành sản phẩm. Do vậy các nhà máy hóa chất thường xây dựng cạnh nhau tạo ra một khu công nghiệp hóa học rộng lớn gồm nhiều ngành sản xuất.

Ví dụ: liên hiệp hóa chất Việt Trì, liên hiệp hóa chất phân đạm Bắc Giang, liên hiệp các nhà máy ở Biên Hòa, cụm công nghiệp khí điện đạm Phú Mỹ...

## 1.4. CƠ KHÍ HÓA VÀ TỰ ĐỘNG HÓA QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT

Thực hiện cơ khí hóa, tự động hóa quá trình sản xuất ngoài mục đích tăng năng suất lao động, tăng hiệu quả sử dụng các nguồn nguyên liệu còn bởi nguyên nhân sau:

- Các phản ứng hóa học xảy ra trong thiết bị thường ở điều kiện  $t^0$  cao, P cao ổn định và nghiêm ngặt, con người rất khó hoặc không điều khiển trực tiếp thủ công được.
- Các nguyên liệu cũng như các sản phẩm đều là những chất có thể ảnh hưởng trực tiếp hoặc gián tiếp đến sức khỏe có khi còn gây cháy, nổ làm thiệt hại đến của cải và tính mạng.

⇒ Cơ khí hóa, tự động hóa quá trình sản xuất là một yêu cầu tất yếu khách quan không phải chỉ vì mục đích kinh tế mà còn vì an toàn đối với con người.

## 1.5. TẬN DỤNG CÁC PHÉ THẢI CN CHỐNG Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG

Bên cạnh việc xử lý các chất độc hại có hại cho sức khỏe, người ta phải tìm cách biến các chất phế thải thành sản phẩm có ích cho con người.

Ví dụ : Trong sản xuất axit sunfuric giai đoạn đốt pirit sắt để tạo khí  $\text{SO}_2$  đã sinh ra một khối lượng rất lớn  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , quá trình làm sạch khí  $\text{SO}_2$  cũng thu được bụi xỉ, oxit kim loại arsen và selen.

- Sử dụng phế thải làm giảm giá thành của sản phẩm chính, chống ô nhiễm môi trường



-Trong sản xuất hóa học hiện đại dùng rất nhiều chất xúc tác quý, sau một thời gian làm việc các chất này mất hoạt tính, người ta đã tìm cách tái sinh lại để phục hồi hoạt tính của chúng và tiếp tục dùng.

- Chống ô nhiễm môi trường không chỉ sử dụng các phế thải để chế biến thành các sản phẩm có ích mà còn phải chuyển hóa các chất thải của nhà máy thành những chất không hoặc ít làm hại môi trường.

Công nghiệp hóa học hàng ngày, hàng giờ đang cung cấp cho con người những chất mới, những sản phẩm tiêu dùng phục vụ nhu cầu cuộc sống ngày càng cao, nhưng cũng từng ngày, từng giờ đang đưa vào môi trường khối lượng lớn các chất độc, đầu độc chính sự sống của con người. Chống ô nhiễm môi trường trở thành một nguyên tắc của công nghiệp hóa học và phải là một tiêu chí đầu tiên được xét duyệt trước khi xây dựng một nhà máy, xí nghiệp

## Chương II: SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC

### 2.1. VAI TRÒ CỦA AXIT SUNFURIC

Axit sunfuric là một hóa chất được sử dụng rộng rãi nhất trong nền kinh tế quốc dân và cũng là một sản phẩm có khối lượng lớn của công nghiệp hóa học.

- Là một chất lỏng không màu. Nó chuyển sang màu vàng đen khi có lẫn tạp chất
- + Tan trong nước theo một tỷ lệ bất kỳ và tỏa nhiệt mạnh tạo ra các hydrat
- + Tỷ trọng 1,84g/cm<sup>3</sup>
- + Chất hoạt động mạnh, hoà tan phần lớn các kl và oxyt kl. Hút nước mạnh tạo các hydrat.
- Người ta thường oxi hóa SO<sub>2</sub> trên xúc tác rắn thành SO<sub>3</sub>, nên được gọi là phương pháp tiếp xúc. Sản xuất được H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nồng độ trên 98%.
- Được sử dụng nhiều để sản xuất phân bón, chế biến nhiên liệu lỏng, tổng hợp hữu cơ, sản xuất thuốc nhuộm, dùng trong ngành luyện kim, mạ điện v.v....

### 2.2. NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC

Lưu huỳnh và các hợp chất chứa lưu huỳnh đều có thể làm nguyên liệu sản xuất H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 2.2.1. Lưu huỳnh

S là nguyên liệu tốt nhất để sản xuất ra khí SO<sub>2</sub>. Dây chuyền sản xuất axit sunfuric đi từ lưu huỳnh đơn giản hơn đi từ các nguồn nguyên liệu khác vì nhiệt độ đốt cháy lưu huỳnh thấp và quá trình tinh chế khí SO<sub>2</sub> đơn giản hơn. S thường được khai thác từ các mỏ

#### 2.2.2. Quặng pirit

- Thành phần chủ yếu của quặng pirit là pirit sắt FeS<sub>2</sub>, ngoài ra còn có pirit của kim loại màu, các hợp chất của niken, đồng, silic, cacbonat, canxi, các oxyt nhôm, bạc và vàng.
- Hàm lượng lưu huỳnh trong quặng dao động từ 40 - 50%.

**2.2.3. Thạch cao:** CaSO<sub>4</sub> ngậm nước hoặc CaSO<sub>4</sub> khan. Ngày nay ít sử dụng

#### 2.2.4. Các hợp chất chứa lưu huỳnh khác

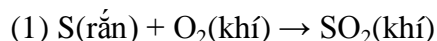
Sản phẩm phế thải và khí thải mà trong thành phần có chứa SO<sub>2</sub> đều được sử dụng để sản xuất axit sunfuric vừa kinh tế vừa giúp giải quyết các vấn đề về môi trường

### 2.3. QUI TRÌNH SẢN XUẤT

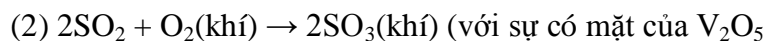
#### 2.3.1. Sản xuất SO<sub>2</sub>

Axit sulfuric được sản xuất từ lưu huỳnh, ôxy và nước theo công nghệ tiếp xúc.

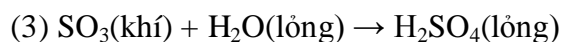
Trong giai đoạn đầu lưu huỳnh bị đốt để tạo ra điôxít lưu huỳnh.



Sau đó nó bị ôxi hóa thành triôxít lưu huỳnh bởi ôxy với sự có mặt của chất xúc tác ôxít vanadi (V).



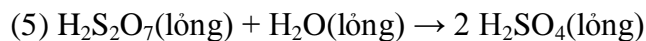
Cuối cùng triôxít lưu huỳnh được xử lý bằng nước (trong dạng 97-98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> chứa 2-3% nước) để sản xuất axit sulfuric 98-99%.



Bên cạnh đó,  $\text{SO}_3$  cũng bị hấp thụ bởi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  để tạo ra **ôleum** ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), chất này sau đó bị làm loãng để tạo thành axit sulfuric.



Ôleum sau đó phản ứng với nước để tạo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc.



### 2.3.2. Tinh chế hỗn hợp khí $\text{SO}_2$

Làm sạch và làm khô hỗn hợp khí  $\text{SO}_2$

### 2.3.3. Oxi hoá $\text{SO}_2$ bằng xúc tác $\text{V}_2\text{O}_5$

#### 2.3.3.1. Cơ sở lý thuyết

- Phản ứng giữa  $\text{SO}_2$  và  $\text{O}_2$  ở điều kiện thường và ở nhiệt độ cao hầu như không xảy ra
- Mặt khác  $\text{SO}_3$  lại không bền ở nhiệt độ cao, dễ bị phân hủy thành  $\text{SO}_2$  và  $\text{O}_2$ . Như vậy phản ứng oxi hóa  $\text{SO}_2$  bằng  $\text{O}_2$  là một quá trình thuận nghịch và tỏa nhiệt.



Trong thực tế sản xuất người ta duy trì nhiệt độ khoảng  $450^\circ\text{C}$  khi dùng xúc tác là oxit vanadi ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

- *Xúc tác:*

Thời kỳ đầu người ta dùng Pt làm chất xúc tác, Pt có hoạt tính cao, nhưng không kinh tế. Những năm gần đây người ta dùng vanadi oxit  $\text{V}_2\text{O}_5$  vì có hoạt tính cao hơn, trộn thêm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  và  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

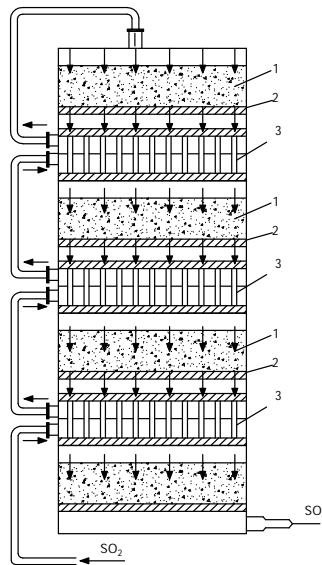
- *Nồng độ của các chất tham gia phản ứng:*

Nồng độ của  $\text{O}_2$  trong hỗn hợp khí tăng  $\rightarrow$  tốc độ của phản ứng tăng  $\rightarrow$  cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành  $\text{SO}_3$ , đồng thời hiệu suất chuyển hóa  $\text{SO}_2$  thành  $\text{SO}_3$  cũng tăng.

Trong sản xuất, oxy hóa  $\text{SO}_2$  trên xúc tác vanadioxit ở  $t^0 \approx 450^\circ\text{C}$ , hàm lượng của oxy trong hỗn hợp khí 11% còn  $\text{SO}_2$  là 7% thì độ chuyển hóa của  $\text{SO}_2$  có thể đạt được 98%.

#### 2.3.3.2. Thiết bị oxi hóa

Tại công ty supephotphat Lâm Thao có thiết bị kiểu này.



**Hình II.4. Tháp oxy hoá**

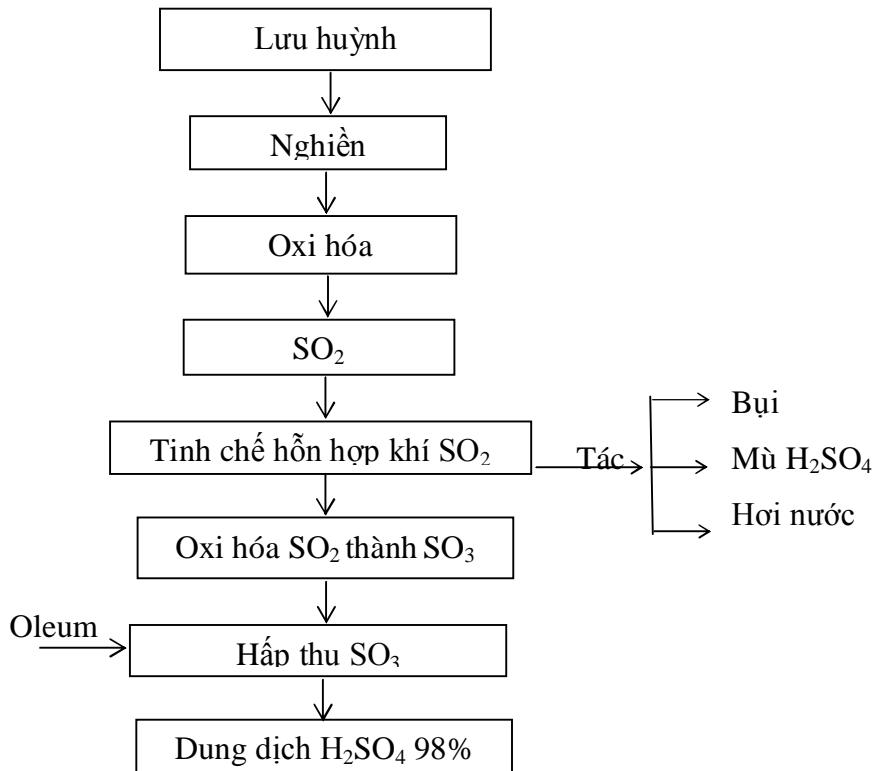
1 - Chất xúc tác; 2- Sàn đỡ xúc tác; 3 - Ống trao đổi nhiệt

**2.3.4. Hấp thụ SO<sub>3</sub>:**       $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$        $\Delta H < 0$

- Để khắc phục hiện tượng SO<sub>3</sub> hấp thụ nước tạo thành “mù” axit sunfuric, người ta dùng oleum để hấp thụ (dung dịch SO<sub>3</sub> trong H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đậm đặc). Oleum hòa tan SO<sub>3</sub> tự do tạo thành dung dịch axit sunfuric.

- Thường dùng hai tháp hấp thụ đặt liền nhau để hấp thụ hoàn toàn SO<sub>3</sub> trong hỗn hợp khí (99%). Làm nguội khí SO<sub>3</sub> đến 30<sup>0</sup>C, giữ nhiệt độ trong tháp không quá 60<sup>0</sup>C, bằng cách làm nguội dung dịch tươi.

**Quy trình sản xuất axit sunfuric lưu huỳnh**



## Chương III: TỔNG HỢP AMONIAC VÀ SẢN XUẤT AXIT NITRIC

### 3.1. GIỚI THIỆU CHUNG

- Nitơ có trong thành phần của các chất protit
- Có thể nói nitơ là nguyên tố của sự sống.
  - Hợp chất chủ yếu để tổng hợp protit trong thực vật là  $\text{NH}_3$  và các muối của  $\text{HNO}_3$
  - Ứng dụng quan trọng nhất của hợp chất chứa nitơ: phân bón và thức ăn gia súc.
  - $\text{NH}_3$  và  $\text{HNO}_3$  còn được sử dụng trong công nghiệp để sản xuất các sản phẩm trung gian, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu, chất dẻo, dược phẩm, sợi hóa học...

Trong tự nhiên không có nhiều mỏ chứa hợp chất của nitơ  $\Rightarrow$  phải tìm những phương pháp để tổng hợp.

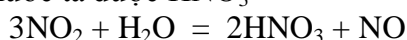
#### **Phương pháp hồ quang**

Ở nhiệt độ cao của ngọn lửa hồ quang,  $\text{N}_2$  kết hợp trực tiếp với  $\text{O}_2$  tạo thành  $\text{NO}$



Tiếp theo:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 \quad \Delta H < 0$

Hấp thụ  $\text{NO}_2$  bằng nước ta được  $\text{HNO}_3$

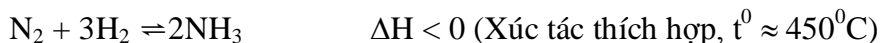


Khi trời có sấm sét, dưới tác dụng của hiện tượng phóng điện trong không gian đã xảy ra quá trình tác dụng trực tiếp giữa  $\text{N}_2$  và  $\text{O}_2 \Rightarrow$  vì sao, sau những trận mưa lớn có nhiều sấm sét thì lúa lại mau phát triển hơn. (bên cạnh việc phá vỡ nổi ba)

#### **Phương pháp xianamit**

#### **Phương pháp amoniac**

Là phương pháp phổ biến nhất chuyển  $\text{N}_2$  đơn chất trong không khí  $\Rightarrow$  các hợp chất của  $\text{N}_2$ .



Trong chương này sẽ trình bày chi tiết hơn quá trình chuyển  $\text{N}_2$  đơn chất trong không khí  $\Rightarrow$  các hợp chất của  $\text{N}_2$  qua con đường  $\text{NH}_3$ .

### 3.2. SẢN XUẤT AMONIAC

- Nguyên liệu đầu để tổng hợp amoniac là  $\text{H}_2$  và  $\text{N}_2$ , không có sẵn trong tự nhiên  $\Rightarrow$
- Điều chế từ nước và không khí, sau đó hỗn hợp với nhau theo tỉ lệ thích hợp
  - Tạo đồng thời hỗn hợp khí chứa cả  $\text{H}_2$  và  $\text{N}_2$  theo tỉ lệ thích hợp.

#### 3.2.1. Điều chế hidro và Nitơ riêng

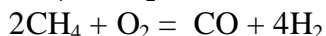
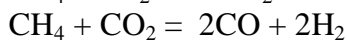
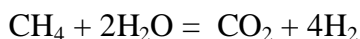
##### 3.2.1.1. Điều chế nitơ

Không khí là nguồn nguyên liệu vô tận để cung cấp  $\text{N}_2$ , kk chứa 78%  $\text{N}_2$ , 21%  $\text{O}_2$ , còn lại là một ít các khí trơ và C.

Thực hiện bằng cách: hóa lỏng không khí ở  $t^0$  thấp và P cao, sau đó cho không khí lỏng bay hơi. Vì  $\text{N}_2$  có nhiệt độ sôi thấp hơn nên bay hơi trước, còn  $\text{O}_2$  bay hơi sau. Bằng cách bốc hơi phân đoạn, có thể lấy riêng được  $\text{N}_2$  ở dạng nguyên chất còn  $\text{O}_2$  dùng cho công nghệ hàn cắt và trong các bệnh viện.

##### 3.2.1.2. Sản xuất khí hidro: trong công nghiệp

- Điện phân nước:  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  (Phương pháp này rất tốn điện nên ít dùng)
- Chuyển hóa khí metan hoặc đồng đẳng của nó: chuyển hóa metan thành hydro bằng các tác nhân và xúc tác thích hợp ở nhiệt độ từ  $800^0\text{C} - 900^0\text{C}$ .



CO sinh ra lại bị chuyển hóa tiếp thành CO<sub>2</sub> bằng hơi nước nhờ xúc tác Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ở nhiệt độ 470 - 520<sup>0</sup>C:  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

- Tách H<sub>2</sub> từ khí sinh ra trong quá trình chế tạo than cốc

Hóa lỏng các sản phẩm nhựa và chất hữu cơ có trong khí than cốc, hấp thụ NH<sub>3</sub> có trong khí, phần khí còn lại chứa chủ yếu là H<sub>2</sub>.

\* Sau khi đã có H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> người ta hỗn hợp chúng với nhau theo tỷ lệ phản ứng và đưa vào tháp tổng hợp NH<sub>3</sub>.

### 3.2.2. Điều chế đồng thời H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> - Phương pháp khí than ướt

Tạo đồng thời hỗn hợp H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> đi từ các chất đầu là không khí, nước và than bằng cách cho hỗn hợp không khí - hơi nước đi qua than nóng đỏ sẽ thu được một hỗn hợp:

|                 |            |                  |        |
|-----------------|------------|------------------|--------|
| H <sub>2</sub>  | : 40%;     | O <sub>2</sub>   | : 0,2% |
| N <sub>2</sub>  | : 18 - 20% | CH <sub>4</sub>  | : 0,5% |
| CO              | : 31,7%    | H <sub>2</sub> S | : 0,1% |
| CO <sub>2</sub> | : 8 %      |                  |        |

Loại bỏ các khí CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, bụi ... để có hỗn hợp khí H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> là chủ yếu

#### 3.2.2.1. Tách bụi

Hỗn hợp khí ra khỏi các lò khí hóa chứa nhiều bụi, tro và cả dầu máy. Dùng thiết bị lắng bụi li tâm, rửa qua nước, qua lọc điện để giữ tạp chất cơ học trên lại.

#### 3.2.2.2. Tách H<sub>2</sub>S

H<sub>2</sub>S có trong hỗn hợp khí sẽ làm ngộ độc chất xúc tác của giai đoạn chuyển hóa CO và tổng hợp amoniac ⇒ phải loại bỏ thật triệt để.

#### 3.2.2.3. Chuyển hóa CO thành CO<sub>2</sub>

Trong khí chứa rất nhiều CO, người ta dùng hơi nước để chuyển hóa CO ⇒ CO<sub>2</sub> đồng thời thêm H<sub>2</sub> cho hỗn hợp khí.



#### 3.2.2.4. Tách CO<sub>2</sub>

Dùng nước để hấp thụ CO<sub>2</sub>. Muốn hấp thụ hoàn toàn còn dùng các dung dịch kiềm.

#### 3.2.2.5. Tách CO

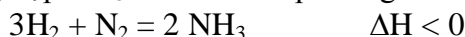
Quá trình chuyển hóa CO thành CO<sub>2</sub> là quá trình thuận nghịch nên trong hỗn hợp khí vẫn còn một lượng nhỏ CO. Dùng dung dịch muối axetat đồng trong dung dịch amoniac để hấp thụ triệt để hơn CO.

Sau khi qua các giai đoạn tinh chế, hỗn hợp khí còn lại chứa chủ yếu là H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub>.

### 3.2.3. Tổng hợp amoniac

#### 3.2.3.1. Cơ sở lý thuyết:

Quá trình tổng hợp NH<sub>3</sub> diễn ra theo phương trình :



Là phản ứng thuận nghịch, tỏa nhiệt, giảm thể tích và cần xúc tác. Do vậy các điều kiện của phản ứng như t<sup>0</sup>, P, C sẽ có ảnh hưởng đến sự chuyển dịch cân bằng

- *Nhiệt độ*: thường duy trì nhiệt độ của phản ứng này khoảng 450<sup>0</sup>C do

Khi tăng dần nhiệt độ, tốc độ phản ứng ở giai đoạn đầu tăng dần, hệ nhanh đạt đến trạng thái cân bằng.

+ Nếu tăng nhiệt độ quá, hiệu suất chuyển N<sub>2</sub> ⇒ NH<sub>3</sub> giảm do ở nhiệt độ cao NH<sub>3</sub> bị phân hủy trở lại H<sub>2</sub> và N<sub>2</sub>. Cân bằng chuyển dịch về phía trái.

+ Ở nhiệt độ thấp dưới  $400^{\circ}\text{C}$  tốc độ phản ứng nhỏ, nên không có lợi cho sản xuất.

- *Áp suất:* Trong sản xuất, thực hiện phản ứng này ở áp suất thấp 100 - 150at, hoặc trung bình 250 - 600at hoặc áp suất cao 600 - 1000at

Phản ứng theo chiều thuận là quá trình làm giảm P của hệ, nên khi tăng P phản ứng sẽ chuyển dịch cân bằng về phía tạo thành  $\text{NH}_3$ , H chuyển hoá cũng cao hơn.

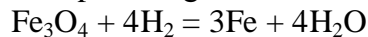
Sau khi tạo thành  $\text{NH}_3$  cần được tách ra để cân bằng luôn chuyển theo chiều thuận.

Vì H chuyển hóa nitơ thành  $\text{NH}_3$  thấp,  $\text{H}_2$  và  $\text{N}_2$  chưa tham gia phản ứng phải quay trở lại tháp tổng hợp nhiều lần nên tỉ lệ giữa  $\text{H}_2$  và  $\text{N}_2$  được giữ đúng tỷ lệ 3:1.

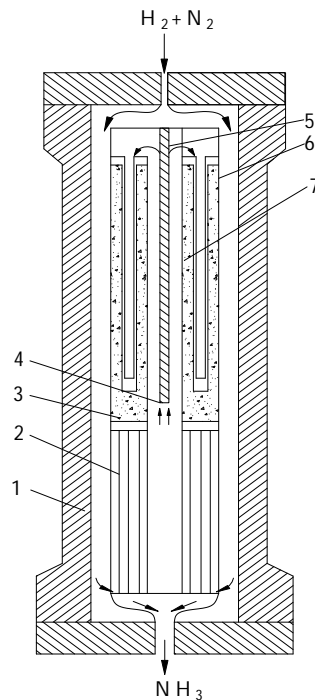
- *Chất xúc tác*

Phản ứng này nếu không có xúc tác thích hợp thì dù ở  $t^0$  cao và P cao phản ứng cũng hầu như không xảy ra.

Xúc tác có thể là Fe, Pt, Mn v.v... Trong công nghiệp thường dùng chất xúc tác là sắt. Dạng ban đầu của xúc tác là hỗn hợp oxit  $\text{FeO}$  và  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  có thêm các chất phụ khác như  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  ... Trước khi cho hỗn hợp khí  $\text{H}_2$  và  $\text{N}_2$  đi qua xúc tác, xúc tác phải trải qua một quá trình gọi là "hoàn nguyên" bằng cách cho một dòng khí  $\text{H}_2$  đi qua xúc tác ở nhiệt độ cao, các oxit sắt sẽ bị khử oxi tạo thành các nguyên tử kim loại phân bố trên bề mặt các oxit khác. Chính những tập hợp nguyên tử như vậy đóng vai trò xúc tác cho phản ứng.



### 3.2.3.2. Tháp tổng hợp amoniac



Hình III.1. Tháp tổng hợp  $\text{NH}_3$   
ở áp suất trung bình

Hỗn hợp nitơ - hidro đưa vào tháp tổng hợp từ trên xuống dưới qua không gian giữa hộp đựng xúc tác và vỏ tháp rồi vào bộ phận trao đổi nhiệt đi ngoài các ống dẫn  $\text{NH}_3$  ra khỏi tháp, tiếp tục đi theo ống trung tâm lên phía trên hộp đựng xúc tác để đi vào các ống đặt trong khối xúc tác, tại đây hỗn hợp khí  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2$  được đốt nóng tới  $450^{\circ}\text{C}$  nhờ nhiệt tỏa ra trong phản ứng. Tác động này còn có tác dụng điều chỉnh nhiệt

độ của khối xúc tác không bị đốt nóng quá cao. Sau khi đạt được nhiệt độ như trên hỗn hợp khí  $H_2$  và  $N_2$  đi qua các lớp xúc tác để tạo thành  $NH_3$ . Sản phẩm thu được qua các hệ thống ống dẫn xuống đáy tháp và ra ngoài để hóa lỏng  $NH_3$

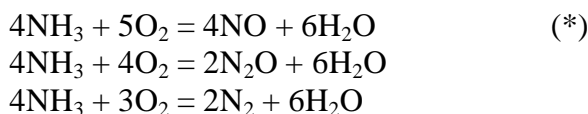
### 3.3. SẢN XUẤT AXIT NITRIC ( $HNO_3$ )

$HNO_3$  được dùng rất nhiều để sản xuất phân đạm, thuốc nổ.  $HNO_3$  đậm đặc dùng để điều chế các hợp chất nitro dùng trong công nghiệp sản xuất các chất màu và nhiều hợp chất khác.  $\Rightarrow$  Là một axit vô cơ cực kỳ quan trọng trong đời sống

Khi dùng phương pháp hồ quang điện để cho nitơ tác dụng trực tiếp với oxi tạo thành  $NO$  tốn nhiều điện năng  $\Rightarrow$  phương pháp này không phát triển rộng rãi. Từ khi tổng hợp được  $NH_3$  từ  $N_2$  và  $H_2$  thì người ta đều sản xuất  $HNO_3$  từ amoniac. Quá trình này bao gồm các giai đoạn: oxi hóa  $NH_3$  thành  $NO$ , oxi hóa  $NO$  thành  $NO_2$ , hấp thụ  $NO_2$  để thu được dung dịch  $HNO_3$  nồng độ khoảng 50%. Muốn có  $HNO_3$  đặc ta phải cô đặc.

#### 3.3.1. Oxi hoá amoniac

Quá trình oxi  $NH_3$  bằng oxi có thể diễn ra theo các phản ứng sau:



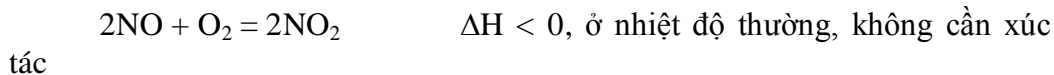
Để sản xuất axit nitric, người ta tìm cách để tốc độ của phản ứng (\*) xảy ra nhanh chóng và hạn chế các phản ứng khác đến mức độ thấp nhất. Để đạt được điều đó ta dùng chất xúc tác thích hợp nhất là platin. Trong thực tiễn sản xuất người ta sử dụng hợp kim platin với rodi và paladi, (Pt - 95%, Rh - 3%, Pd - 2%)

Xúc tác được kéo thành sợi, rồi dệt thành lưới để tăng bề mặt tiếp xúc. Cũng các lưới xúc tác theo tiết diện của tháp oxi hóa. Tùy theo quá trình oxi hóa ở áp suất cao hay áp suất thường thì có 3 - 4 lưới, ở áp suất 10at dùng 16 - 19 lưới platin.

Hỗn hợp khí  $NH_3$  phải sạch để không làm bẩn xúc tác Pt. Phản ứng oxi hóa  $NH_3$  trên xúc tác cũng chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao. Người ta duy trì nhiệt độ từ 800 - 900 $^{\circ}C$ , vượt quá nhiệt độ này sẽ gây mất mát khối lượng của platin.

Để hiệu suất chuyển hóa của  $NH_3$  thành  $NO$  cao người ta thường dùng dư oxi so với phương trình, cụ thể là oxi lớn hơn 1,7 lần so với  $NH_3$ .

#### 3.3.2. Oxi hoá $NO$



Dưới 150 $^{\circ}C$  phản ứng xảy ra hoàn toàn theo chiều thuận tạo thành  $NO_2$ . Trên 150 $^{\circ}C$  hầu hết  $NO_2$  bị phân hủy, cân bằng chuyển sang trái. Nhiệt độ cao hơn (800 $^{\circ}C$ ) sự oxi hóa  $NO$  thành  $NO_2$  không xảy ra. (là phản ứng thuận nghịch)

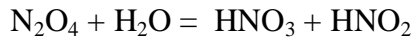
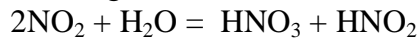
Tăng áp suất, phản ứng oxi hóa  $NO$  thành  $NO_2$  sẽ chuyển dịch theo chiều thuận

Điều kiện thích hợp cho quá trình oxi hóa này là nó xảy ra khắp không gian của dây chuyền sản xuất: trong các tháp hấp thụ, trên đường ống dẫn ...

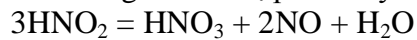


### 3.3.3. Hấp thụ $\text{NO}_2$

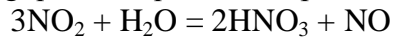
$\text{NO}_2$  và  $\text{N}_2\text{O}_4$  tác dụng với nước



Axit nitơ  $\text{HNO}_2$  không bền và bị phân hủy:



Phản ứng tổng quát của quá trình hấp thụ sẽ là:



- Để tăng tốc độ của quá trình hấp thụ  $\text{NO}_2$  ta phải tăng diện tiếp xúc của khí với chất lỏng do đây là quá trình dị thể L-K. Bằng cách tạo ra các tháp có các đĩa nằm ngang, khí sẽ chui qua các đĩa từ đáy tháp đi lên còn chất lỏng sẽ chảy từ đỉnh tháp xuống các đĩa.

- Làm lạnh chất lỏng trong tháp hấp thụ đến  $t^0$  khoảng  $75^0\text{C}$  để hấp thụ tốt

Hấp thụ  $\text{NO}_2$  ở điều kiện thường chỉ thu được axit nitric loãng khoảng 50%.

Khi tăng P của tháp hấp thụ đến 6 - 8at thì có thể thu được  $\text{HNO}_3$  nồng độ khoảng 62%.

### 3.4. SẢN XUẤT $\text{HNO}_3$ ĐẶC

#### 3.4.1. Cô đặc $\text{HNO}_3$ loãng

#### 3.4.2. Chế tạo $\text{HNO}_3$ đặc từ $\text{N}_2\text{O}_4$ lỏng

Tiến hành quá trình hấp thụ  $\text{N}_2\text{O}_4$  lỏng trong thiết bị có P= 50at ở  $75^0\text{C}$ .

## Chương IV: CÔNG NGHỆ ĐIỆN HOÁ

### 4.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ CÔNG NGHỆ ĐIỆN HOÁ

#### NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN

- Quá trình điện hoá: những quá trình hoá học xảy ra dưới tác dụng của dòng điện một chiều.

- Dòng điện một chiều đi qua dung dịch điện ly tạo nên *hiện tượng điện phân*; đó là quá trình phân huỷ các chất điện ly và tạo nên ở các điện cực những chất mới.

- Thiết bị thực hiện quá trình điện phân được gọi là *thùng điện phân*.

Qui ước: - *Anốt* là cực dẫn dòng điện từ mạch ngoài vào thùng điện phân.

- *Catốt* là cực mà dòng điện từ thùng điện phân đi ra.

Khi dòng điện một chiều đi qua dung dịch điện ly, các *anion* chạy đến anốt, còn các *cation* chạy đến catốt, và phóng điện trên các điện cực này.

Quá trình điện phân chỉ xảy ra khi điện áp cung cấp cho thùng điện phân lớn hơn một trị số gọi là *điện áp phân huỷ*. Mỗi chất điện ly có một trị số điện áp phân huỷ nhất định. *Điện áp phân huỷ* bằng hiệu đại số các thế anốt và catốt. Thế anốt và thế catốt gọi chung là *thế điện cực*, chính là hiệu điện thế giữa điện cực tương ứng và dung dịch.

Thế điện cực cần để ion phóng điện tính theo lý thuyết, thường thấp hơn thực tế

### 4.2. NHỮNG ỨNG DỤNG CỦA QUÁ TRÌNH ĐIỆN HOÁ

- Dùng để điều chế hydro và ôxi, xút clo, các hợp chất chứa ôxi của clo; tổng hợp các hợp chất vô cơ như axit peroxidisulfuric và muối của nó là các pesulfat dùng để điều chế nước oxi già, các hợp chất peroxit, pemanganat; đi oxit mangan...

- Thủy luyện các kim loại như đồng, niken, kẽm, coban, cadimi.... và cả các kim loại bột; nó cũng được dùng để điện phân môi trường nóng chảy nhằm điều chế các kim loại kiềm và kiềm thổ, các kim loại hiếm và đất hiếm...

- Sản xuất các nguồn điện hoá (pin, acquy) và mạ điện.

\* Ưu điểm: - Công nghệ đơn giản;

- Sử dụng nguyên liệu và năng lượng toàn diện hơn;

- Tạo được nhiều sản phẩm có giá trị, có độ sạch cao;

\* Nhược điểm: tiêu hao nhiều năng lượng do đó chi phí năng lượng chiếm một tỷ lệ tương đối cao trong giá thành sản phẩm. Chính vì vậy mà mức độ sử dụng các phương pháp điện hoá phụ thuộc nhiều vào trình độ điện khí hoá và giá điện năng ở từng nước.

#### 4.2.1. Công nghệ điện phân điều chế xút - clo: dùng phổ biến hai phương pháp

- Phương pháp catốt rắn hay màng ngăn

- Phương pháp catốt thuỷ ngân (catốt lỏng)

##### 4.2.1.1. Phương pháp catốt rắn.

a/ Muối và điều chế nước muối.

Muối là nguyên liệu chính để điều chế xút - clo bằng phương pháp điện phân và phải đảm bảo một số các tiêu chuẩn.

|                  |   |       |                               |   |       |
|------------------|---|-------|-------------------------------|---|-------|
| NaCl             | ≥ | 97,5% | Mg <sup>+2</sup>              | ≤ | 0,05% |
| Chất không tan   | ≤ | 0,5%  | K <sup>+2</sup>               | ≤ | 0,02% |
| Ca <sup>+2</sup> | ≤ | 0,4%  | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | ≤ | 0,84% |

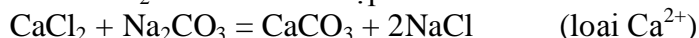
Nước muối được điều chế với nồng độ 310 - 315 g/l NaCl.

- Ion  $\text{SO}_4^{2-}$  làm tăng quá trình ăn mòn anot

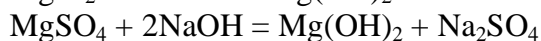
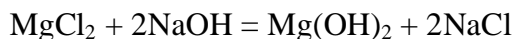
- Ion  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  là những ion có hại cho quá trình điện phân do  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  tác dụng với kiềm, tạo thành các hydroxit khó tan, kết tủa trên màng ngăn, bịt kín các lỗ màng, cản trở quá trình điện phân, vì vậy cần phải loại bỏ chúng (theo 3 phương pháp phổ biến)

\* Phương pháp xôđa –xút

Dùng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  và  $\text{BaCl}_2$  để kết tủa các tạp chất



Thực hiện ở  $t^0$  cao để  $\text{CaCO}_3$  kết tủa tinh thể lớn, độ hoà tan giảm để dằn cho quá trình lọc.



Kết tủa các ion  $\text{Mg}^{+2}$  bằng cách trộn nước muối mới điều chế với nước muối hồi lưu từ công đoạn điện phân sang, lượng xút trong nước muối hồi lưu thừa kết tủa các ion này.

\* Phương pháp sữa vôi – xút

\* Phương pháp sữa vôi – sunfat

Để kết tủa hoàn toàn các ion  $\text{Mg}^{+2}$  và  $\text{Ca}^{+2}$ , xút và xôđa cần phải cho dư và nhiệt độ của nước muối được tăng đến 40-50°C. Sau đó, trung hoà xút dư bằng HCl. Hàm lượng xút sau khi trung hoà phải khoảng 0,05 - 0,1g/l; còn xôđa là 0,2 - 0,3g/l.

### **b/ Điện phân.**

\* Cơ sở lý thuyết của quá trình điện phân.

Anốt graphit và catốt sắt có dạng lưới chia thùng điện phân làm hai phần: Không gian anốt và không gian catốt. Màng ngăn amiăng phủ trên catốt phía đối diện với anốt.

- Anot cần có độ bền cơ học, bền hoá học trong môi trường axit và độ dẫn điện lớn.

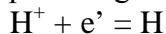
Điều quan trọng là có quá thế Clo nhỏ, quá thế oxy lớn. Thường dùng graphit bởi quá thế clo không lớn và khá bền. Tuy nhiên anot graphit bị phá huỷ do sự oxy hoá của oxy thoát ra trên anốt khi đó anốt bị chảy từng phần còn một số bị rơi rụng thành những mảnh nhỏ vì vậy thay thế bằng anot mạ platin cho phép giảm điện thế, giảm tiêu tốn năng lượng.

- Catốt: Vật liệu làm catốt phải có quá thế hydro thấp có độ dẫn điện cao, độ bền cơ học cao, dễ gia công. Thép được sử dụng để thỏa mãn các yêu cầu trên.

- Màng ngăn: Dùng vải amiăng hoặc sợi amiăng.

Khi dòng điện một chiều đi qua thùng điện phân các anion chủ yếu là  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , chạy về anốt, còn các cation, chủ yếu là  $\text{H}^+$  và  $\text{Na}^+$  chạy về catốt để phóng điện. Những ion nào có thế phóng điện thấp hơn thì phóng điện trước.

Trên catốt điện thế phóng điện của  $\text{Na}^+$  lớn hơn của  $\text{H}^+$  nhiều; do đó, chỉ có ion  $\text{H}^+$  phóng điện theo phản ứng điện cực.



Catolit dư  $\text{Na}^+$  và  $\text{OH}^-$  trở thành dung dịch xút.

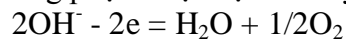
Trên anốt graphit, mặc dù  $\text{OH}^-$  có thế thuận nghịch thấp hơn  $\text{Cl}^-$ , nhưng quá thế của oxi cao làm cho thế phóng điện của  $\text{Cl}^-$  trở nên thấp hơn của  $\text{OH}^-$  chút ít, do đó,  $\text{Cl}^-$  phóng điện



Ngoài ra, trong quá trình điện phân còn xảy ra các quá trình phụ:

\* Trên Catốt chỉ có  $\text{H}_2$  thoát ra, không có phản ứng phụ

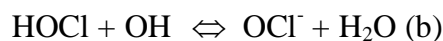
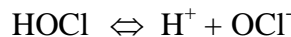
\* Trên anốt có phản ứng phụ ở điện cực và oxy thoát ra



-  $\text{Cl}_2$  tạo ra trên anốt sẽ hoà tan trong anolit và bị thủy phân theo phản ứng:



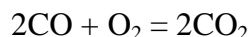
Axit hypochlorit ( $\text{HOCl}$ ) tạo thành, chịu hai quá trình phân ly có chung một sản phẩm là  $\text{OCl}^-$



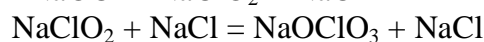
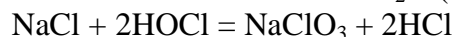
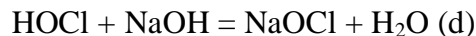
- Điện thế phóng điện của  $\text{OCl}^-$  trên anốt thấp hơn của  $\text{Cl}^-$  rất nhiều, nên dễ dàng phóng điện tạo thành  $\text{COl}_3^-$  theo phản ứng:  $6\text{OCl}^- + 6\text{OH}^- - 6e = 2\text{ClO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 3\text{O} +$

$3\text{H}_2\text{O}$  (c)

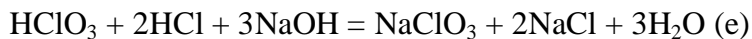
Oxi tạo thành ăn mòn anốt graphit:  $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$



- Axit hypochlorit có trong dung dịch còn tác dụng với xút trong catolit tạo thành nhiều phẩm



Trong trường hợp không có màng ngăn, xút ở catolit sẽ t/dụng với axit của anolit theo p/ư:



Qua các phản ứng (b), (c), (d) và (e) ở trên ta thấy nguồn gốc của các phản ứng phụ xảy ra trong không gian anốt là do ion  $\text{OH}^-$  từ không gian catot sang. Do đó, để hạn chế các phản ứng phụ, cần phải dùng màng ngăn không cho các sản phẩm catolit, chủ yếu là  $\text{OH}^-$ , trộn lẫn với anolit. Vì vậy dung dịch muối ăn phải liên tục chảy từ không gian anốt sang không gian catot. Ngoài ra, màng ngăn còn có tác dụng giữ cho  $\text{H}_2$  và  $\text{Cl}_2$  không hỗn hợp được với nhau tạo thành một hỗn hợp nổ.

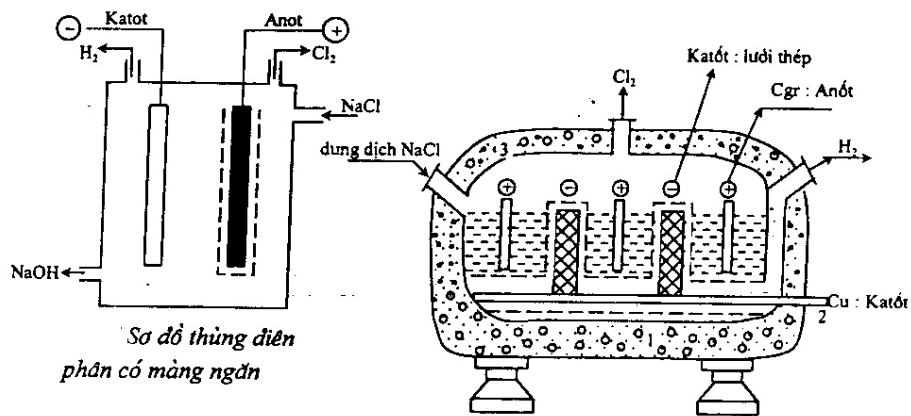
\* *Điều kiện điện phân:*

- Mặc dù đã dùng màng ngăn, vẫn không ngăn được các phản ứng phụ, đặc biệt, khi mức độ phân huỷ muối ăn để tạo thành xút vượt quá 50% thì hiệu suất dòng điện giảm xuống nhanh. Do đó trong thực tế, người ta chỉ duy trì độ phân huỷ muối ăn khoảng 45-55%. Muối không bị phân huỷ sẽ theo dung dịch xút ra ngoài thùng điện phân.

- Nồng độ muối ăn trong dung dịch phải gần bão hoà (khoảng 310-315g/l).

- Nhiệt độ điện phân tương đối cao, khoảng 85-97°C → tác dụng hạn chế các quá trình phụ giống như dung dịch muối đậm đặc. Ngoài ra, nhiệt độ và nồng độ dung dịch muối càng cao thì quá thế phóng điện của các ion và điện trở của dung dịch càng giảm.

c/ *Thùng điện phân.*



**Hình IV.3. Cấu tạo thùng điện phân**

1. Thanh đồng; 2. Anốt graphit; 3. Chì; 4. Lớp bảo vệ; 5. Catốt (lưới sắt);  
6. Khung catốt, 7. Thanh Catốt; 8. Ống dẫn dung dịch kiềm; 9. Chất cách nhiệt; 10.  
Nắp, 11. Đáy

Thùng điện phân phải kín để tránh không cho không khí lọt vào làm loãng khí hydro và clo tạo thành hỗn hợp nổ.

Để tránh mất điện, thùng điện phân được đặt trên chân cách điện và nước muối đưa vào thùng cũng như dung dịch kiềm đưa ra khỏi thùng đều qua bộ phận ngắt dòng đặc biệt.

d/ Lưu trình công nghệ điện phân.

#### 4.2.1.2. Phương pháp catốt thủy ngân.

a/ Điều chế nước muối.

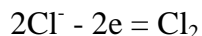
- Nước muối được chuẩn bị tương tự như trong phương pháp catốt rắn.
- Ngoài các tạp chất cần loại bỏ giống như trong trường hợp điện phân với catốt rắn (canxi, magiê, sunfat) trong điện phân với catốt thủy ngân, phải loại cả các kim loại nặng như crom, molipden, vanadi...vì chúng dần dần tạo nên hỗn hống có hại đến quá trình điện phân.
- Trong anolít từ phân xưởng điện phân đưa về có clo hoà tan, làm cho dung dịch có tính chất ăn mòn → cần phải khử hết clo hoà tan.
- Sau khi khử clo, dung dịch được hoà tan muối rắn và tinh chế tạp chất tương tự như trên.

b/ Cơ sở lý thuyết quá trình điện phân theo phương pháp catốt thủy ngân

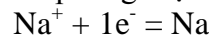
\* Quá trình điện phân

- Sản phẩm có nồng độ cao hơn khi điện phân theo phương pháp catốt rắn có màng ngăn.
- Thùng điện phân dùng graphit làm anốt và dòng thủy ngân lưu động làm catốt. Nước muối được liên tục đưa vào thùng điện phân.

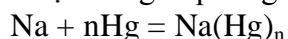
Khi cho qua dung dịch NaCl dòng điện một chiều, trên anốt graphit xảy ra sự phóng điện ion Cl<sup>-</sup> và có khí clo thoát ra (giống như điện phân trong thùng catốt rắn)



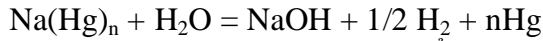
Trên catốt thủy ngân, quá thế của H<sup>+</sup> rất cao nên thế phóng điện của nó trên catốt thủy ngân là rất lớn: 1,7-1,85 V trong khi thế phóng điện của Na<sup>+</sup> trên catốt thủy ngân chỉ 1,2 V nên Na<sup>+</sup> phóng điện:



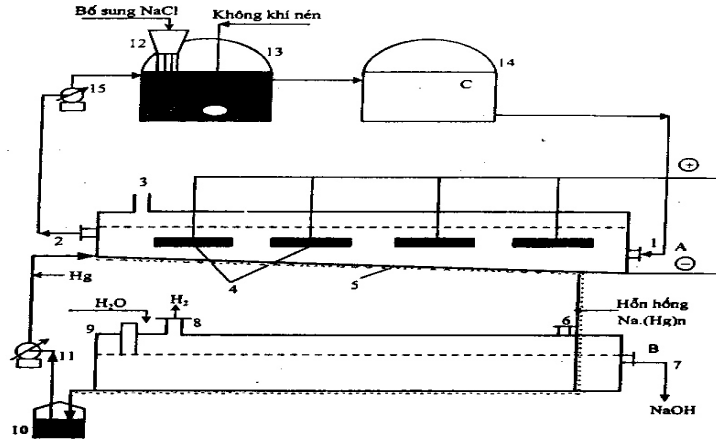
Na kim loại vừa giải phóng được Hg hòa tan tạo ra hỗn hống:



Hỗn hống được phân hủy trong thiết bị đặc biệt để tạo ra NaOH và H<sub>2</sub> theo phản ứng:



Trên anôt graphit, ngoài clo là sản phẩm chính, còn có quá trình phóng điện của OH<sup>-</sup> tạo thành các sản phẩm phụ là O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> như ở thùng điện phân với catôt rắn. Trong công nghiệp, điện áp thực của quá trình điện phân giao động trong khoảng 4,4 ~ 4,8 von



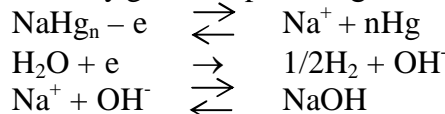
Hình IV.5. Sơ đồ hệ thống điện phân muối ăn sử dụng catôt thủy ngân.

- A- Thiết bị điện phân:      B - Thiết bị phân hủy hỗn hống      C- TB bổ sung muối
- |                           |                              |                          |
|---------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 1. Cửa dung dịch muối vào | 6. Cửa dẫn hỗn hống vào      | 12. Cửa bổ sung muối     |
| 2. Cửa dung dịch muối ra  | 7. Cửa tháo dung dịch xút ra | 13. Bể hòa tan.          |
| 3. Cửa thu clo            | 8. Cửa thu hydrô             | 14. Bể điều hòa          |
| 4. Anôt rắn               | 9. Cửa dẫn nước vào          | 15. Bơm dung dịch muối   |
| 5. Catôt thủy ngân        | 10. Bể chứa thủy ngân        | 1b. QT phân hủy hỗn hống |
|                           | 11. Bơm hoàn lưu Hg          |                          |

Thủy ngân, theo đáy nghiêng của thang điện phân, liên tục chảy vào thùng phân hủy hỗn hống. Nước nóng được liên tục đưa vào đáy để phân hủy hỗn hống, tạo thành xút và H<sub>2</sub>



Thực tế, quá trình này gồm các phản ứng sau:



P/pháp này có thể điều chế được dd xút sạch, có nồng độ cao, khoảng 650-760g/l NaOH.

#### 4.2.1.3. So sánh hai phương pháp điện phân.

\* *ưu điểm*: Phương pháp điện phân với catôt thủy ngân có ưu điểm lớn là điều chế được xút sạch có nồng độ rất cao, gấp 5-6 lần nồng độ xút khi điều chế bằng phương pháp điện phân màng ngăn. Vì vậy tiết kiệm được nhiều hơi nước và năng lượng để cô đặc xút.

\* *Nhược điểm*:

- Tiêu hao nhiều điện năng. E cần để sản xuất 1 tấn NaOH ≈ 1,3 lần so với pp Catôt rắn.

- Vốn đầu tư rất cao, cao hơn phương pháp màng ngăn tới 40%.
- Phải dùng Hg là kim loại quý, hiếm, đồng thời lại độc hại.

Do có nhiều nhược điểm như vậy, nên nếu không cần xút sạch (như trong công nghiệp sản xuất sợi nhân tạo) thì điện phân màng ngăn sử dụng thích hợp hơn, kinh tế hơn.

#### 4.2.2. Cô đặc và điều chế xút rắn

##### 4.2.2.1. Cô đặc xút.

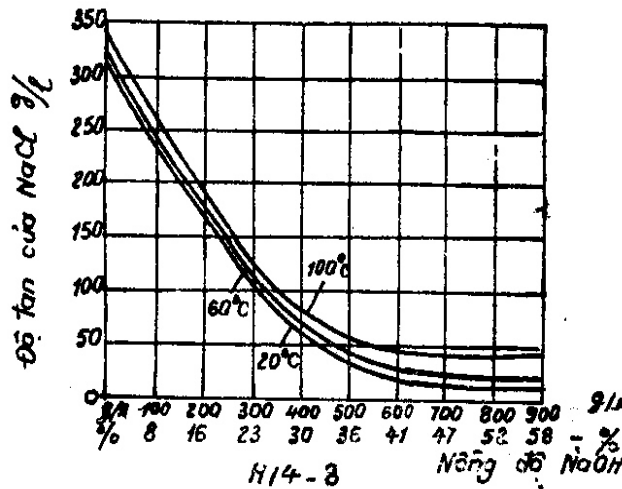
Xút điều chế bằng điện phân theo phương pháp màng ngăn, có ba thành phần chủ yếu:

NaOH: 100-140g/l; NaCl: 160-200g/l; Nước: ~900g/l

Độ tan của muối sẽ giảm nhiều khi tăng nồng độ xút trong dung dịch. Do đó cần phải cô đặc để nâng cao nồng độ của xút và loại được muối ăn trong dung dịch. Với dung dịch xút khoảng 40-50%, nhiệt độ hạ từ 100°C xuống 20°, độ tan của muối trong dung dịch giảm 2/3.

##### Độ tan của muối trong dung dịch xút đã cô đặc

| Hàm lượng xút trong dung dịch (%) | Độ tan của muối ở những nhiệt độ khác nhau (g/l) |      | Tỷ trọng hàm lượng muối ở 20°C so với 100°C (%) |
|-----------------------------------|--|------|---|
|                                   | 100°C  | 20°C |   |
| 42                                | 48,3   | 18,4 | 38  |
| 50                                | 46,6   | 13,9 | 29,9  |



Hình IV.7. Độ tan của muối ăn trong dung dịch xút ở những nhiệt độ khác nhau

- Giai đoạn I: cô đặc qua ba nồi liên tiếp cho tới nồng độ 25-26% NaOH (khoảng 340g/l)
- Giai đoạn II: dùng hơi thứ cấp của nồi đầu ở giai đoạn thứ nhất cô đặc tiếp dung dịch xút đến nồng độ 42-50%.

##### 4.2.2.2. Sản xuất xút tinh thể:

Xút tinh thể thuận lợi khi cần bảo quản và vận chuyển đi xa.

Dung dịch xút có nồng độ khoảng 50% được bơm vào thiết bị truyền nhiệt. Nhiệt được tận dụng nhiệt thừa bằng hơi thứ của các thiết bị cô đặc, dung dịch xút được cô đặc qua ba giai đoạn:

- Giai đoạn I: đưa dung dịch xút tới nồng độ 65%. Gia nhiệt bằng hơi thứ của thiết bị cô đặc.

- Giai đoạn II: đưa nồng độ xút lên 70-72%. Thực hiện ở áp suất 8 atm, và nhiệt độ 380°C.
- Giai đoạn cuối: ở áp suất thấp. Tại đây, dung dịch hoàn toàn hết nước, hàm lượng chất rắn đạt được 99%.

Xút nóng được đưa vào thiết bị kết tinh liên tục kiểu trống quay. Trong lòng trống chia thành các khu vực riêng có nhiệt độ khác nhau. Xút kết tinh trên ngoài của trống, được dao gạt rơi xuống máy nghiền, rồi từ đó đưa đi đóng thùng.



## Chương V: SẢN XUẤT PHÂN BÓN HÓA HỌC

Trong sản xuất nông nghiệp hiện nay thường sử dụng hai loại phân bón chủ yếu là phân lân và phân đạm.

**A/ Phân lân:** là những hợp chất chứa nguyên tố photpho. Chất lượng hay hiệu quả của phân lân được đánh giá bằng hàm lượng  $P_2O_5$  chứa trong nó mà cây có thể hấp thụ được. Hàm lượng này thường nhỏ hơn hàm lượng tổng số  $P_2O_5$  có trong nó theo lí thuyết.

Các loại phân lân hiện nay thường dùng:

- Suphophat kép thành phần chính là  $Ca(H_2PO_4)_2$ .
- Phân lân nung chảy, hay còn gọi là phân lân thủy tinh thành phần chính là  $Ca_3(PO_4)_2$ .

Nguyên liệu chính để sản xuất các loại phân lân là apatit. Nước ta có mỏ apatit lớn và chất lượng cao ở Lào Cai.

**B/ Phân đạm:** là những hợp chất chứa nguyên tố nitơ.

Phân đạm gồm các loại sau: ure -  $CO(NH_2)_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ .

Ngoài những hợp chất chỉ chứa nitơ hoặc photpho như trên còn có hợp chất chứa cả hai nguyên tố, loại phân bón đó thường gọi là phân hỗn hợp, ví dụ như amophot, đó là các muối amoni photphat.

### 5.1. SẢN XUẤT PHÂN LÂN

Suphophat là loại phân lân được dùng phổ biến. Tùy theo mức độ hòa tan mà người ta chia phân photphat thành 2 loại: loại hòa tan trong nước và loại không hòa tan

- Loại hòa tan trong nước gồm suphophat đơn và kép.
- Loại hòa tan trong axit gồm prexipiat – amophot nóng chảy.

Photphat là lớp khoáng chứa photpho chủ yếu dạng fluorapatit và các tạp chất khác. Hàm lượng  $P_2O_5$  trong quặng photphat khoảng 20-30%.

Muốn điều chế phân photpho dễ dàng ngâm thâu để có thể sử dụng ở bất kỳ loại đất nào phải tiến hành chuyển muối photphat không hòa tan thành muối hòa tan hoặc dễ dàng ngâm thâu. Đó là mục đích chủ yếu của kỹ thuật phân lân

- Suphophat đơn  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ : còn chứa  $CaSO_4$ , điều chế qua 1 giai đoạn.
- Suphophat kép  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ : không chứa  $CaSO_4$ , điều chế qua 2 giai đoạn.

#### 5.1.1. Sản xuất Superphosphat đơn theo phương pháp axit

Superphosphat đơn có hàm lượng  $P_2O_5$  hữu hiệu khoảng 14-20%.

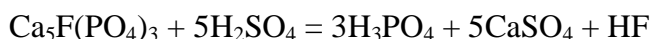
Ở nước ta hiện nay có nhà máy Lâm Thao (Phú Thọ) do Liên Xô cũ giúp đỡ xây dựng sản xuất Suphophat đơn theo phương pháp này.

##### 5.1.1.1. Cơ sở lí thuyết

Cho  $H_2SO_4$  tác dụng với fluorcanxi apatit  $Ca_5F(PO_4)_3$ . Đây là quá trình dị thể nhiều pha xảy ra chủ yếu ở vùng khuếch tán. Có thể chia thành 2 giai đoạn:

\* *Giai đoạn 1:*

Đầu tiên phản ứng tiến hành trên bề mặt các hạt quặng, dư  $H_2SO_4$  do đó tạo thành  $H_3PO_4$  tự do, sunfat canxi kết tinh tách ra dưới dạng khan và nằm lại trong phân lân



Phản ứng này diễn ra với tốc độ rất nhanh so với tốc độ của phản ứng sau. Thường kết thúc sau 20 đến 40 phút kể từ khi trộn quặng apatit với dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Những yếu tố ảnh hưởng:**

- Nồng độ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ảnh hưởng rõ rệt đến quá trình phân huỷ quặng trong điều kiện khuấy trộn liên tục. Nồng độ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> thích hợp là 62 - 68%, thấp hoặc cao hơn đều không thuận lợi.

- Nhiệt độ phản ứng duy trì khoảng 110-120<sup>0</sup>C → t<sup>0</sup> ban đầu của dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dao động từ 60 - 70<sup>0</sup>C tùy thuộc thời tiết từng mùa và nồng độ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

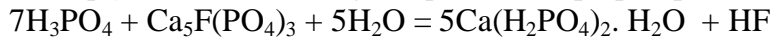
- Thời gian lưu của hỗn hợp phản ứng: với nồng độ axit như trên thì thời gian lưu 2-4 phút.

- Độ nhỏ hạt quặng: để tăng diện tích tiếp xúc, nghiền quặng d= 0,15mm.

Nếu phản ứng thực hiện hoàn toàn thì chừng 70% apatit bị phân huỷ ở giai đoạn đầu này.

**\* Giai đoạn 2:**

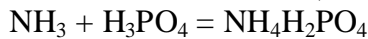
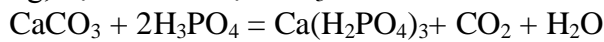
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sinh ra tiếp tục tác dụng với quặng apatit tạo thành muối canxi photphat, là giai đoạn quyết định chất lượng của phân lân superphotphat.



Ở giai đoạn 2, lúc đầu phản ứng xảy ra rất nhanh, khi nồng độ Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> tăng lên thì tốc độ chậm dần và kết thúc sau khi ủ supe trong kho 6-25 ngày đêm tùy thuộc vào nguyên liệu, t<sup>0</sup> ủ 35-45<sup>0</sup>C. Bởi vì màng mono canxi photphat tạo thành bao quanh hạt apatit làm giảm sự khuếch tán của H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> và sự kết tinh pha rắn mới (Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) xảy ra chậm.

+ Sau khi ủ một lượng H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tự do còn thừa phải qua giai đoạn trung hoà.

Dùng bột xương, bột đá vôi hoặc NH<sub>3</sub> khí:



\* Superphotphat đơn phải đảm bảo các yêu cầu chất lượng sau:

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> không dưới 14-19%

Độ ẩm không quá 13-15%

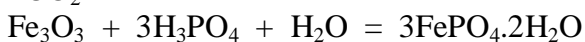
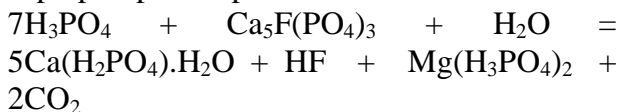
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tự do (tính theo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ≤ 5-5,5%

**5.1.1.2. Quá trình sản xuất superphotphat**

**5.1.2. Sản xuất superphotphat kép**

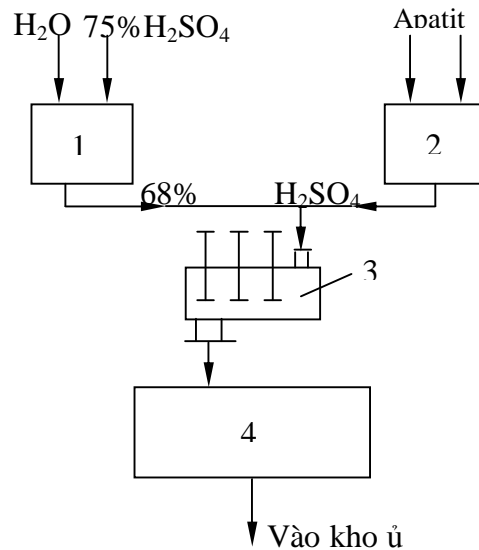
Trong thành phần của superphotphat kép không có CaSO<sub>4</sub>. Hàm lượng P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hiệu quả cao, tồn tại chủ yếu dưới dạng Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> và một ít H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tự do.

Các phản ứng cơ bản xảy ra khi sản xuất superphotphat kép:



\* **Điều kiện:** Nồng độ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> đậm đặc, t<sup>0</sup> 80-90<sup>0</sup>C. Hiệu suất phân huỷ 70%

Qua quá trình ủ 25 ngày, apatit còn lại tiếp tục



**Hình V.I. Sơ đồ sản xuất superphotphat theo phương pháp liên tục**

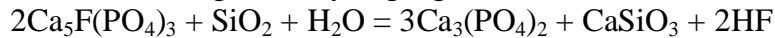
bị phân hủy, hiệu suất chuyển hoá tăng lên 77-83%. Sau đó sản phẩm được đem nghiền và tạo hạt.

### 5.1.3. Sản xuất phân lân thủy tinh

Thành phần chính của phân lân này là hỗn hợp của canxi photphat và magie photphat, ngoài ra còn có muối canxi silicat. Đây là loại phân có tính kiềm, ít hòa tan trong nước nhưng hòa tan nhiều trong axit citric 2% do đó dễ được axit trong rễ cây hấp thụ. Hàm lượng  $P_2O_5$  khoảng 20-25%.

#### 5.1.3.1. Cơ sở lý thuyết:

Nguyên liệu chính để sản xuất phân lân nung chảy là apatit và các loại đá (olivin, secpangtin và đolômit) được nung chảy bằng than cốc ở nhiệt độ 1450 - 1500<sup>0</sup>C trong các lò cao tương tự lò luyện gang



Nguyên tố F trong tinh thể quặng apatit đã tách ra khỏi nguyên liệu, toàn bộ sản phẩm chảy lỏng. Dùng một tia nước lạnh có áp suất cao làm lạnh đột ngột sẽ tạo ra  $Ca_3(PO_4)_2$  có cấu tạo tinh thể giống thủy tinh, đặc biệt dễ hòa tan trong môi trường của đồng đất chua.

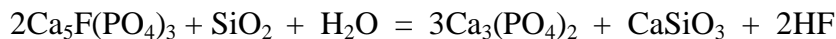
Ở nước ta có nhiều cơ sở sản xuất loại phân này như công ty phân lân Văn Điển, phân lân Ninh Bình, Xí nghiệp phân lân Bắc Giang...

#### 5.1.3.2. Quá trình sản xuất

- *Giai đoạn 1*: đem trộn các nguyên liệu theo tỷ lệ đã tính toán sẵn. Tỷ lệ đó thường là:



Cho phối liệu vào lò nung ở  $t^0 = 1450-1500^0C$ , phối liệu sẽ chảy lỏng và xảy ra phản ứng



Nếu trong phối liệu có chứa than, sẽ xảy ra phản ứng phụ:



Làm lạnh đột ngột sản phẩm nóng chảy bằng dòng nước có áp lực 3-4atm để tạo hạt tinh thể

- *Giai đoạn 2*: Sấy và nghiền hạt tinh thể thành sản phẩm ở dạng bột.

- *Giai đoạn 3*: Thu hồi khí fluor bằng cách dùng sữa vôi hấp thụ.

## 5.2. SẢN XUẤT PHÂN ĐẠM

- Phần lớn phân đạm được sử dụng ở dạng rắn, trong đó khoảng 80% ở dạng phân đơn và 20% ở dạng phân phức hợp. Loại phân đơn chủ yếu là  $NH_4(NO_3)$ ,  $(NH_2)_2CO$ . Nguyên tố dinh dưỡng tồn tại trong chúng là ion amôn ( $NH_4^+$ ), nitrat ( $NO_3^-$ ), và nhóm amin ( $NH_2$ ).

- Tất cả các loại phân đạm đều hòa tan trong nước, thực vật hấp thụ tốt, dễ ngấm sâu vào đất.

Thực tế mọi loại phân đạm đều sản xuất từ amoniac, mà giá amoniac chiếm khoảng 60-75% tổng giá thành. Do đó chi phí sản xuất một tấn phân đạm các loại đều gần bằng nhau.

### 5.2.1. Sản xuất amoni nitrat

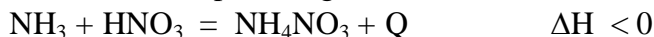
Amoni nitrat chứa 35% nitơ, là một trong những loại phân đạm thường dùng. Nó có thể dùng cho bất kỳ loại đất nào và bất kỳ loại cây cối nào. Nhược điểm cơ bản của loại phân này là:

- Có khả năng gây nổ rất mạnh  $\Rightarrow$  khó bảo đảm an toàn trong quá trình sản xuất, tàng trữ và vận chuyển.

- Dễ hút nước và khi thay đổi nhiệt độ, dễ chuyển một phần thành dạng tinh thể, dễ vón cục.

Thường sản xuất theo hai phương pháp: phương pháp bốc hơi và không bốc hơi.

Nguyên tắc sản xuất dựa vào phản ứng



Là phản ứng dị thể, tỏa nhiệt nên tận dụng nhiệt toả ra để cô đặc  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Quá trình sản xuất gồm 4 giai đoạn

#### 5.2.1.1. Giai đoạn trung hoà:

Để tăng bề mặt tiếp xúc người ta xếp trong thùng trung hoà những tấm đệm. Dùng vòi phun  $\text{NH}_3$  qua lớp  $\text{HNO}_3$  tấm trên các tấm đệm

- Nhiệt độ phản ứng:  $110 - 135^\circ\text{C}$

Khi ra khỏi thiết bị nồng độ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  đạt 63-64%

#### 5.2.1.2. Giai đoạn cô đặc

Sau khi ra khỏi thiết bị trung hoà phải tiến hành cô đặc ở nhiệt độ  $150^\circ\text{C}$ ,  $P = 9\text{atm}$  để nâng cao nồng độ chuẩn bị cho giai đoạn kết tinh.

Cuối giai đoạn này nồng độ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  đạt 82-84%

#### 5.2.1.3. Giai đoạn kết tinh tạo hạt

Trước khi qua thiết bị kết tinh dung dịch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  được chảy qua thiết bị cô đặc thứ 2 để nâng cao nồng độ lên 98%.

Phun dung dịch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ở nhiệt độ  $t = 160^\circ\text{C}$  từ thiết bị cô đặc qua tháp tạo hạt. Các tia dung dịch  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  lỏng phun xuống gặp luồng không khí lạnh được hút từ dưới lên bằng quạt gió, nhiệt độ hạ xuống trong khoảng  $60-90^\circ\text{C}$ . Ra khỏi thiết bị gặp không khí các hạt ẩm kết tinh.

#### 5.2.1.4. Sấy

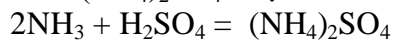
Làm giảm độ ẩm của hạt  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  xuống còn 0,9-1%. Phương pháp thường dùng là thổi luồng không khí lạnh  $-10^\circ\text{C}$  ngược chiều với  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

\* Yêu cầu công nghệ:

- Nồng độ  $\text{HNO}_3$  45-50%; amoniac 60-80%, áp suất 2,5- 3,8 atm.

#### 5.2.2. Sản xuất Amoni sunphat

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  chứa 21%  $\text{N}_2$ , ít hút ẩm và kết khối, nhưng bón nhiều năm sẽ làm cho đất bị chua.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  được sản xuất theo phản ứng:

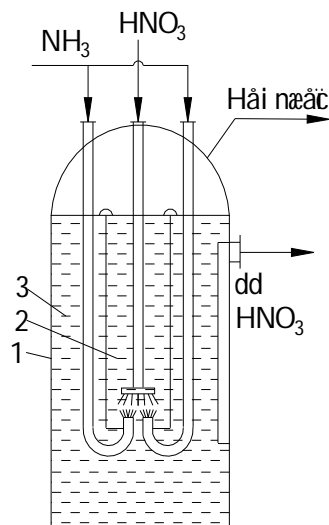


#### 5.2.3. Sản xuất Ure

Ure  $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$  có dạng tinh thể hoặc dạng hạt. Nó là loại phân đạm có giá trị nhất và được sử dụng rộng rãi nhất, chứa 46% nitơ. Ure hòa tan nhiều trong nước, một phần tạo thành amôn cacbamat. Trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm thông thường ure không háo nước, còn khi độ ẩm không khí cao (95%) thì ure háo nước mạnh. Nó ít vón cục, không cháy nổ.

Ure sạch là những tinh thể không màu. Ure kỹ thuật có màu trắng hơi vàng

Ure còn dùng để điều chế nhựa formandehyt, sản xuất chất dẻo, keo dán, sợi tổng hợp.



Hình V.2. Thiết bị trung hoà  $\text{HNO}_3$  bằng  $\text{NH}_3$

1. Vỏ ; 2. Vùng trung hoà ; 3. Dd  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Nguyên tắc sản xuất được dựa theo phản ứng

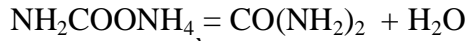


Trên thực tế quá trình này gồm 2 giai đoạn

- Giai đoạn 1: điều chế cacbamatamon



- Giai đoạn 2: Khử nước ở nhiệt độ cao



Nước tạo thành, lúc đầu làm tăng mức độ chuyển hoá vì nó tạo thành pha lỏng. Nhưng khi lượng nước sinh ra nhiều phản ứng sẽ chậm lại vì vậy trong quá trình phản ứng người ta cho tháo nước ra liên tục để tăng nồng độ ure tạo thành. Công ty phân đạm Bắc Giang áp dụng quá trình sản xuất này.

## Chương VI: CÔNG NGHIỆP SILICAT

Phần lớn các tính chất quý giá của vật liệu silicat có được là nhờ phân tử của chúng có cấu trúc đặc biệt bởi nhóm tứ diện  $\text{SiO}_4$ . Đặc trưng đối với cấu tạo này là sự liên kết rất bền vững giữa ion  $\text{Si}^{4+}$  và ion  $\text{O}_2^-$  làm cho silicat có tính cứng rắn và khả năng khó nóng chảy. Ngoài ra vật liệu silicat còn có độ bền hóa, bền nhiệt, rẻ tiền lại dễ kiếm.

### 6.1. SẢN XUẤT THỦY TINH

#### 6.1.1. Nguyên liệu

\* Nguyên liệu chính:

- Cát ( $\text{SiO}_2$ ): là thành phần chủ yếu của các loại thủy tinh, chiếm 60 - 70%. Trong cát còn chứa các oxit khác như  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nếu hàm lượng của  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cao sẽ làm cho thủy tinh có màu làm giảm độ truyền ánh sáng. Thủy tinh thường đòi hỏi cát chứa  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,2\%$ , thủy tinh cao cấp  $\leq 0,1\%$ .

- Hàn the ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ): ở nhiệt độ cao hàn the bị phân hủy cung cấp cho thủy tinh  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Oxit này làm giảm hệ số giãn nở của thủy tinh, tăng độ bền hóa, độ bền nhiệt. Nó thường được dùng cho thủy tinh trong phòng thí nghiệm, bóng đèn.

-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  làm tăng độ bền của thủy tinh, nhưng cũng làm cho quá trình nấu chảy khó khăn và giảm sự giãn nở của thủy tinh.

-  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : cung cấp  $\text{Na}_2\text{O}$  cho thủy tinh. Có tác dụng hạ thấp nhiệt độ nấu và khử bọt. Nếu  $\text{Na}_2\text{O}$  nhiều sẽ làm giảm độ bền cơ học.

-  $\text{BaO}$  và  $\text{PbO}$ : làm cho thủy tinh có trọng lượng riêng lớn, chiết suất cao, ánh đẹp do đó được dùng trong việc sản xuất thủy tinh quang học. Hàm lượng  $\text{PbO}$  cao có thể tạo ra ngọc thạch nhân tạo để làm đồ trang sức.

\* Nguyên liệu phụ:

Là các nguyên liệu đưa vào thủy tinh giúp quá trình nấu nhanh và có tác dụng như là chất khử bọt, khử màu, nhuộm màu hoặc tăng cường một tính chất riêng biệt nào đó.

- Chất khử bọt: Là chất có thể giải phóng khỏi thủy tinh các bọt khí. Các chất khử bọt thường dùng là muối nitrat, oxyt asen, sunfua, các muối fluor và amoni

Ví dụ:  $\text{NaNO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}_2$

- Chất nhuộm màu: Gồm 2 loại

+ Chất nhuộm màu phân tử: Đó là các oxyt vô cơ mang màu

|                         |                        |          |                  |
|-------------------------|------------------------|----------|------------------|
| $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | : Cho màu tím          | Selen    | : Màu hồng       |
| Coban                   | : Màu đen đến xanh đậm | Oxyt sắt | : Màu vàng, xanh |

lục

Oxyt Cu, Cr : Màu vàng

+ Chất nhuộm màu phân tán keo

Gồm các hợp chất của Au, Cu, Sb (Antimon) nằm trong thủy tinh ở dạng phân tán keo thủy tinh, sau khi tạo hình thì đem gia công lần thứ hai với các chất nhuộm màu trên và sẽ cho các màu sắc khác nhau

$\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ : Cho màu đỏ

Au : Cho màu tím

- Chất gây đục: Chủ yếu là các hợp chất chứa Fluor như  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$   $\text{AlF}_3$  tạo cho thủy tinh có màu trắng như sữa, như màu của sứ.

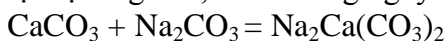
- Chất khử màu: Trong cát chứa nhiều ion  $Fe^{2+}$  sẽ cho màu tự nhiên của thủy tinh là màu xanh lục vì ion này gây màu rất mạnh. Để nhuộm màu trước hết phải khử màu  $Fe^{2+}$  bằng cách chuyển  $FeO \Rightarrow Fe_2O_3$  dùng chất oxy hoá  $NaNO_3$ .

### 6.1.2. Quá trình nấu thủy tinh

Đầu tiên phối trộn các nguyên liệu theo đúng tỉ lệ và đảo trộn để nguyên liệu phân tán đồng đều vào nhau.

#### 6.1.2.1. Giai đoạn tạo silicat: 600-1000°C

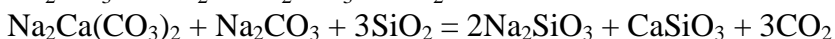
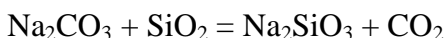
Khi nhiệt độ tăng dần, nước trong nguyên liệu bị tách ra, tạo ra các muối kép.



\* 600 – 800°C muối kép tạo silicat và thoát  $CO_2$



\* 720 - 900°C



\* 912°C:  $CaCO_3$  bị phân hủy



\* 1010°C:  $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$

\* Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nấu:

- Nhiệt độ: Nhiệt độ tăng quá trình nấu được rút ngắn. Ở 1300°C nấu thủy tinh thông thường hết 15 giờ, nếu 1400°C thì chỉ còn lại 5 giờ.

Nhưng nhiệt độ quá cao sẽ ảnh hưởng đến vật liệu chịu lửa lót nồi và nồi nấu thủy tinh. Thông thường sản xuất thủy tinh gia dụng nhiệt độ nấu 1400-1500°C

- Kích thước hạt nguyên liệu: phải đảm bảo, hạt to quá quá trình nấu sẽ khó khăn.

- Thành phần hoá học: Các oxyt kim loại kiềm và kiềm thổ có nhiệt độ nóng chảy thấp, nếu hàm lượng các oxyt này thấp thì quá trình nấu sẽ được dễ dàng nhưng lại ảnh hưởng đến tính chất hoá lý của thủy tinh. Các oxyt  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  làm tăng được các tính chất của thủy tinh nhưng lại làm tăng nhiệt độ nấu. Do đó quá trình hỗn hợp phối liệu theo một tỷ lệ sao cho đảm bảo được chất lượng sản phẩm đồng thời không chế nhiệt độ nấu vừa phải.

#### 6.1.2.2. Giai đoạn tạo thủy tinh:

Bắt đầu từ 900°C đến 1200°C: Trong khoảng nhiệt độ này các muối silicat chảy lỏng thành một khối trong suốt, nhưng còn nhiều bọt khí và thành phần thủy tinh chưa đồng nhất.

#### 6.1.2.3. Giai đoạn khử bọt:

Nhiệt độ khoảng 1400 - 1500°C

Ở giai đoạn này các bọt sẽ được thoát ra hết do nhiệt độ tăng làm độ nhớt của chất lỏng giảm và các chất khử bọt phát huy tác dụng (các khí như  $O_2$ ,  $CO_2$  thoát ra). Cuối giai đoạn khử bọt, bằng mắt thường ta không thể nhìn thấy các bọt trong thủy tinh.

#### 6.1.2.4. Giai đoạn đồng nhất

Sau khi giai đoạn khử bọt kết thúc, người ta vẫn phải giữ thủy tinh trong một thời gian nhất định ở nhiệt độ cao. Do ở nhiệt độ như vậy độ nhớt của thủy tinh rất thấp tạo điều kiện khuếch tán các thành phần của nguyên liệu đồng đều ở các hướng

#### 6.1.2.5. Giai đoạn làm lạnh

Ở trạng thái quá lỏng không thể gia công thủy tinh thành sản phẩm được  $\Rightarrow$  phải hạ thấp nhiệt độ của xuống 1100 - 1300°C để có độ nhớt đảm bảo cho quá trình tạo hình.

### 6.1.3. Lò nấu thủy tinh

#### 6.1.3.1. Lò làm việc gián đoạn

#### 6.1.3.2. Lò làm việc liên tục

## 6.2. SẢN XUẤT XIMĂNG POOCLĂNG

### 6.2.1. Một số khái niệm

Những loại xi măng ngày nay đang sử dụng có những thành phần hóa học rất khác nhau và được sử dụng vào nhiều mục đích khác nhau như xi măng chịu nhiệt, xi măng chịu axit, kiềm, nước muối, xi măng xi v.v...

Xi măng Pooclang là loại chịu nước, sản xuất từ hai nguyên liệu chính là đá vôi và đất sét nung đến  $1450^{\circ}\text{C}$ , sau đó làm lạnh và nghiền mịn để dùng chủ yếu trong xây dựng.

Thành phần hóa học xi măng Pooclang: gồm bốn loại oxit chủ yếu:

|                  |             |                                |            |
|------------------|-------------|--------------------------------|------------|
| CaO              | : 63% - 67% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | : 4 - 7%   |
| SiO <sub>2</sub> | : 21% - 24% | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | : 2,5 - 4% |

Nếu xét về thành phần khoáng thì trong xi măng Pooclang bao gồm canxi silicat, canxi aluminat và canxi ferit

Nếu kí hiệu: CaO = C; SiO<sub>2</sub> = S; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = A; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = F  
thì thành phần khoáng có trong xi măng là:

|                |  |
|----------------|--|
| Canxi silicat  | : C <sub>3</sub> S, C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ...        |
| Canxi aluminat | : C <sub>3</sub> A, C <sub>5</sub> A, CA, CA <sub>2</sub> ...                  |
| Canxi ferit    | : C <sub>4</sub> AF, C <sub>2</sub> F, C <sub>3</sub> A <sub>3</sub> F, v.v... |

Ngoài ra còn có khoáng chứa oxit kim loại kiềm.

\* **C<sub>3</sub>S**: Quyết định chất lượng xi măng. C<sub>3</sub>S đông rắn nhanh cho cường độ chịu nén cao. C<sub>3</sub>S chỉ hình thành trong quá trình nung luyện trên cơ sở các khoáng khác đã tạo thành pha lỏng.

### 6.2.2. Nguyên liệu sản xuất xi măng

- Đá vôi: đá vôi chiếm khoảng 75 - 80% khối lượng nguyên liệu.
- Đất sét: chiếm khoảng 20 - 35% phối liệu
- Phụ gia: Để tăng cường hoặc hạn chế một số tính nào đó của xi măng
- + Phụ gia khoáng hoá: Có tác dụng như xúc tác nhưng sau đó nằm lại trong xi măng.
- + Phụ gia điều chỉnh: để điều chỉnh tốc độ kết dính và thời gian đông rắn của sản phẩm
- + Phụ gia thủy: Tăng tính bền nước trong môi trường khô của xi măng: xỉ lò cao
- + Phụ gia đầy: Có tác dụng làm chất độn, giảm giá thành của sản phẩm: gạch, đá, vôi, tro.

Các nguyên liệu được trộn lẫn và nghiền mịn đến kích thước 0,06 - 0,07mm rồi đưa vào lò nung theo phương pháp ướt hoặc phương pháp khô theo một tỷ lệ đã tính toán

### 6.2.3. Nung luyện Clinker

#### 6.2.3.1. Các phản ứng hoá lý:

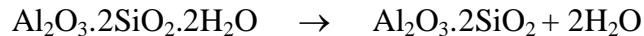
- *Phương pháp khô*: nguyên liệu được nghiền riêng từng loại hoặc nghiền chung thành dạng bột rồi trộn lẫn với nhau, cho thêm một ít nước để có thể đóng bánh hoặc vê viên.
- *Phương pháp ướt*: nghiền nguyên liệu cùng với nước tạo thành hỗn hợp dạng bùn (pato) sau đó rót vào lò nung.

Dưới tác dụng của nhiệt độ cao các oxit trong nguyên liệu ban đầu phân hủy và tác dụng với nhau tạo thành những hợp chất mới gọi là các khoáng silicat. Các khoáng

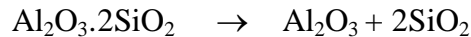


đó ở  $t^0$  cao ( $1450^0\text{C}$ ) nằm trong pha lỏng. Khi làm lạnh kết lại thành những hạt gọi là clinker → nghiền mịn → xi măng → tác dụng với nước sau một thời gian sẽ đông rắn.

- Trong khoảng nhiệt độ từ  $500 - 600^0\text{C}$  các khoáng sét mất nước.



- Ở nhiệt độ khoảng  $900^0\text{C}$  các khoáng khan phân hủy thành các oxít:



-  $t^0\text{C} \approx 1000^0\text{C}$  tạo ra  $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  và  $\approx 1200^0\text{C} - 1300^0\text{C}$  tạo ra  $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$  do tương tác giữa các axit tương ứng.

- Tại nhiệt độ trên  $900^0\text{C}$  đá vôi cũng bị phân hủy.



Trong khoảng từ  $800 - 1250^0\text{C}$  hầu hết các khoáng quan trọng trong thành phần của clinke xi măng đã được tạo thành. Riêng khoáng  $\text{C}_3\text{S}(3\text{CaO}.\text{SiO}_2)$  được tạo thành rất chậm do kết quả phản ứng của  $\text{C}_2\text{S}$  với  $\text{CaO}$ . Quá trình này chỉ diễn ra với tốc độ nhanh khi có mặt của pha lỏng. Pha lỏng là do  $\text{C}_5\text{A}_3$  và  $\text{C}_4\text{AF}$  ở nhiệt độ  $1450^0\text{C}$  bị chảy lỏng tạo thành. Khoáng  $\text{C}_3\text{S}$  là thành phần quan trọng quyết định tính chất của xi măng. Nhưng khoáng này chỉ được tạo thành ở nhiệt độ cao. Do vậy nhiệt độ nung luyện clinke có ảnh hưởng đến chất lượng

### 6.2.3.2. Lò nung clinker

a. Lò đứng:

Là một hình trụ đứng, rỗng, chiều cao có kích thước gấp 3 – 4 lần đường kính. Lò được chia làm 3 vùng: vùng sấy, nung, làm sạch. Nguyên liệu đưa vào lò đứng ở dạng khô.

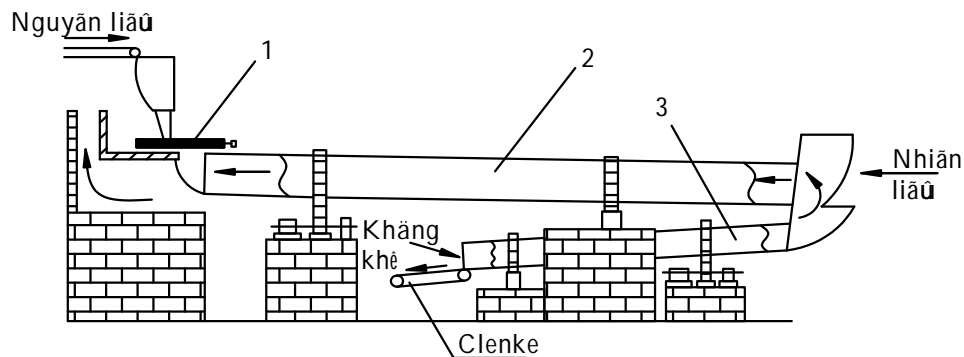
b. Lò quay:

Loại lò quay là một ống kim loại hình trụ rỗng, đặt nghiêng một góc từ  $3^0 - 5^0$ . Chiều dài lớn hơn đường kính từ 30 – 40 lần.

Toàn bộ chiều dài lò được đặt trên một hệ thống bộ đỡ có con lăn, đặt trên trụ lò bằng bê tông. Lò làm việc theo nguyên tắc ngược chiều: nguyên liệu vào đầu cao (đầu lạnh) clinke ra đầu thấp (đầu nóng của lò), nhiên liệu và khí đi vào đầu thấp. Lò chia làm 6 vùng:

|                            |                    |
|----------------------------|--------------------|
| Vùng sấy và đốt nóng chiếm | 50 – 60% chiều dài |
| Vùng phân hủy chiếm        | 20 – 23% chiều dài |
| Vùng tỏa nhiệt chiếm       | 5 – 4% chiều dài   |
| Vùng kết khối chiếm        | 10 – 15% chiều dài |
| Vùng làm lạnh chiếm        | 2 – 4% chiều dài   |

Phôi liệu được nạp vào lò, chuyển động theo chiều dài của lò, chủ yếu là trượt trên bề mặt trong của lò. Thời gian vật liệu lưu trong lò vào khoảng 3 – 6 giờ.



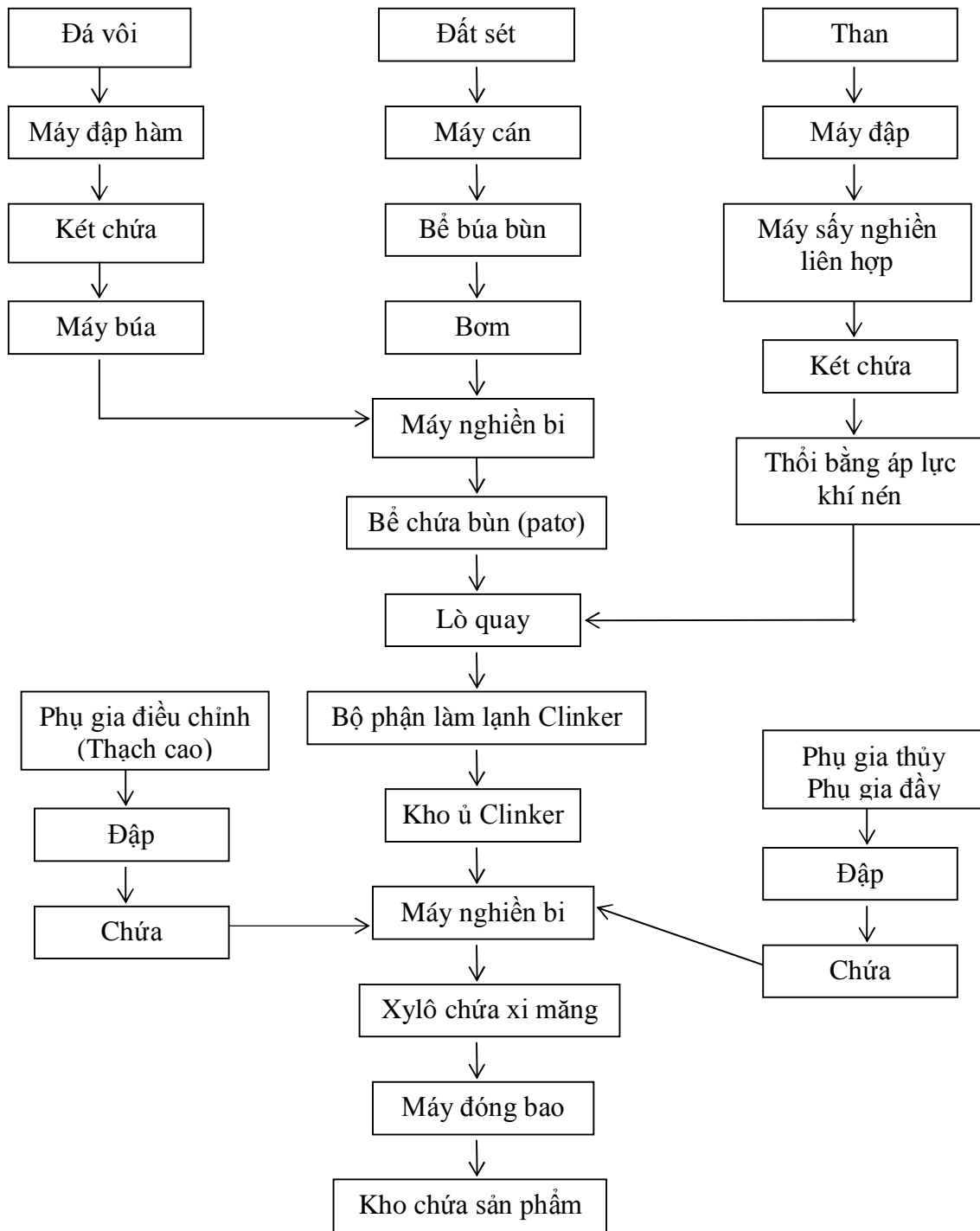
### **Hình VI.3. Lò quay nung xi măng**

*1. Bộ phận nạp nguyên liệu ; 2. Lò quay ; 3. Phần làm nguội sản phẩm*

Vật liệu ra khỏi lò nung nhiệt độ 100 – 200<sup>0</sup>C. Đây mới là bán thành phẩm, người ta tiếp tục ủ, thêm phụ gia, nghiền và đóng bao chống ẩm để dễ vận chuyển đến nơi tiêu thụ.

#### **6.2.4. Xử lý Clinker và tạo xi măng**

- **Ủ:** Clinker ra khỏi lò được đưa vào kho ủ, ủ có tác dụng để các CaO tự do còn lại trong clinker hút hơi ẩm tạo ra Ca(OH)<sub>2</sub> làm nở thể tích. Khối clinker bị nứt nẻ dễ dàng cho quá trình nghiền
- **Nghiền:** Trong quá trình nghiền người ta cho vào các phụ gia như CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, xỉ lò cao. Độ mịn càng cao thì cường độ nén càng lớn độ kết dính và độ đóng rắn cao



*Quy trình công nghệ sản xuất xi măng theo phương pháp lò quay*

## **Chương VII: CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT GANG THÉP**

### **7.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VỀ GANG VÀ THÉP**

Gang thép hay còn gọi là kim loại đen rất thường gặp trong đời sống. Kim loại đen chiếm 95% tổng số lượng kim loại dùng trong chế tạo dụng cụ, máy móc và xây dựng.

Thành phần chính của gang và thép là sắt và các nguyên tố khác như C, Si, Mn, P, S. Gang và thép chỉ khác nhau về tỉ lệ giữa Fe và thành phần C chứa trong nó

Thép chứa < 2% C; Gang chứa 2-6% C

Đối với thép hàm lượng P, S rất nhỏ vì nếu hàm lượng 2 nguyên tố này cao thì thép dễ bị phá huỷ trong môi trường ăn mòn.

#### **7.1.1. Các loại gang**

##### **7.1.1.1. Gang xám**

Nếu bẻ ra ta thấy vẩy đen lóng lánh trên mặt nền trắng, vẩy đen là garaphit. Nhiệt độ nóng chảy là 1200<sup>0</sup>C – 1300<sup>0</sup>C. Gang xám dễ đúc.

##### **7.1.1.2. Gang trắng**

Nếu bẻ ra thì chỉ thấy một nền trắng, có thể coi như thép rất già. Hàm lượng cacbon chiếm từ 3 – 4%. Gang trắng khó đúc, thường để luyện thép.

##### **7.1.1.3. Gang hợp kim**

Ngoài C còn chứa các kim loại khác để gia tăng một số tính chất riêng biệt

#### **7.1.2. Các loại thép**

##### **7.1.2.1. Thép cacbon**

Thép cacbon chỉ chứa 1% C, rất ít các kim loại khác. Đây là loại thép rất cứng thường dùng làm mũi khoan, chế tạo công cụ. Tính chất của loại thép này do hàm lượng C quyết định

##### **7.1.2.2. Thép hợp kim:**

Chứa các nguyên tố Mn, Cr, Ni, Mo... chịu được nhiệt, ít bị ăn mòn

### **7.2. LUYỆN GANG**

#### **7.2.1. Nguyên liệu**

##### **7.2.1.1. Quặng sắt**

- Quặng: Bao gồm các quặng sắt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và các quặng Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qua giai đoạn chế biến sơ bộ như nghiền, đập, sàng, luyện viên. P, S thường lẫn trong quặng, sau khi luyện còn lại trong gang làm giảm chất lượng của gang và thép. Ngoài ra còn sử dụng sắt vụn, sắt hạt, xỉ lò cao.

##### **7.2.1.2. Nhiên liệu**

- Gồm than cốc, antraxit, than gỗ, khí thiên nhiên, khí lò cốc, dầu diesel.  
- Có hai nhiệm vụ: cung cấp oxit C làm chất khử các oxit kim loại và cháy cung cấp nhiệt.

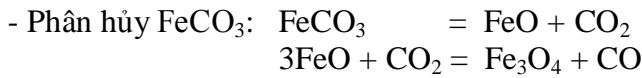
##### **7.2.1.3. Chất trợ dung**

Các chất đưa vào nguyên liệu để làm hạ nhiệt độ nóng chảy của phối liệu, tác dụng với bản quặng để tạo thành xỉ và khử được các hợp chất của S. Chất trợ dung thường dùng là đá vôi.

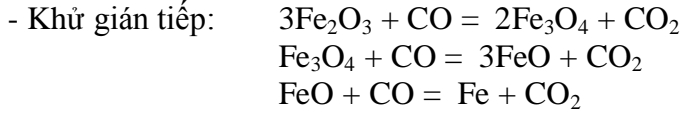
#### **7.2.2. Các quá trình hoá học xảy ra trong lò cao**

##### **7.2.2.1. Sự phân hủy của các muối cacbonat**

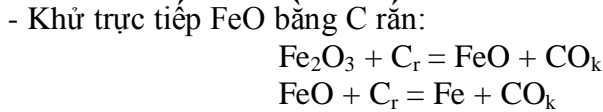
- Phân hủy CaCO<sub>3</sub>:  $CaCO_3 = CaO + CO_2$



**7.2.2.2. Sự khử các oxit sắt thành Fe dưới tác dụng của CO.**

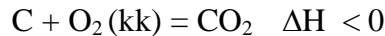


Fe nóng chảy hoà tan C, P, S và các kim loại khác tạo thành gang



\* Quá trình khử gián tiếp hiệu suất cao hơn, vì khả năng tiếp xúc tốt hơn

**7.2.2.3. Sự oxi hóa của than cốc**



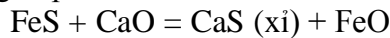
**7.2.2.4. Sự tạo xỉ**

Ở nhiệt độ cao chất trợ dung tác dụng với các oxit ở trong bản quặng hoặc bản được tạo ra trong quá trình tạo gang thành những hợp chất dễ chảy lỏng có tỉ trọng thấp hơn tỉ trọng của sắt, do đó nổi lên trên mặt của lớp gang

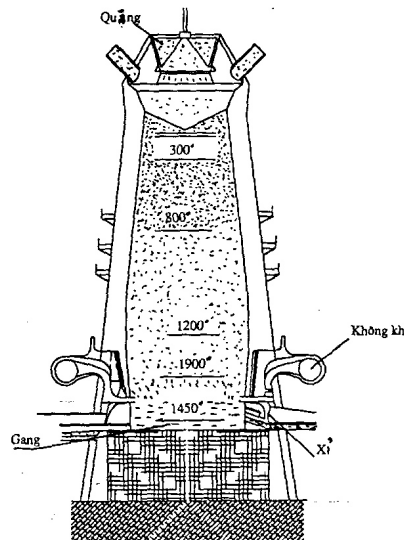
**7.2.2.5. Sự khử lưu huỳnh trong lò cao**

Một số hợp chất của S dễ bay hơi như  $\text{SiS}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  bốc ra khỏi gang cùng khí lò.

Những hợp chất như  $\text{FeS}$  bị loại bỏ ở nồi lò theo phản ứng:



**7.2.3. Lò cao luyện gang**



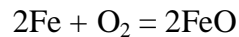
**Hình VII.1. Lò luyện gang**

**7.3. LUYỆN THÉP**

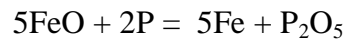
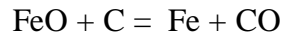
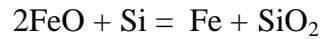
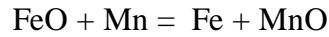
**7.3.1. Cơ sở lý thuyết**

- Trong thép, Fe chiếm hàm lượng cao nhất ngoài ra còn có C, Si, Mn, P, S. Hàm lượng của C nhỏ hơn 2%. Nhiệm vụ của quá trình luyện thép là hạ thấp hàm lượng của các nguyên tố này đến mức cần thiết bằng cách oxi hóa chúng thành những hợp chất và chuyển vào xỉ.

Đầu tiên cung cấp cho thép lỏng một lượng oxy cần thiết để oxi hóa Fe thành FeO



Tiếp theo, FeO khuếch tán vào khối gang lỏng thực hiện quá trình oxi hóa các nguyên tố khác thành xỉ để hạ thấp hàm lượng của chúng và khi đó gang chuyển thành thép.



Các oxit được tạo thành sẽ biến thành xỉ.

\* FeO dư, một phần lớn tan trong thép và có ảnh hưởng xấu đến chất lượng thép. Để khử FeO ta lại đưa vào thép một lượng vừa đủ Mn để hoàn nguyên hết FeO dư.

\* Để có được thép dân dụng chỉ cần điều hòa các thành phần sẵn có trong gang trên cơ sở các phản ứng hóa học trên.

### 7.3.2. Các phương pháp luyện thép

#### 7.3.2.1. Phương pháp lò chuyển

- Nguyên liệu là gang lỏng vừa mới ra khỏi lò.
- Không dùng nhiên liệu để đốt mà dựa vào nhiệt của các phản ứng hóa học cùng với nhiệt của gang lỏng ban đầu.
- Thời gian luyện: 30 phút
- Tường lò: gạch chịu axit ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Chất tạo xỉ: đất sét, cát.

Thời gian luyện ngắn nên không điều chỉnh được quá trình nấu, thép có chất lượng không cao

#### a. Lò Betxome

#### b. Lò Tomat

\* Ưu điểm: vốn đầu tư xây dựng nhỏ, thời gian nấu thép nhanh.

\* Nhược điểm: nhiệt độ luyện không cao, không kịp điều chỉnh tỉ lệ các chất có trong thép nên chất lượng thép không cao.

#### 7.3.2.2. Phương pháp luyện thép Mactanh

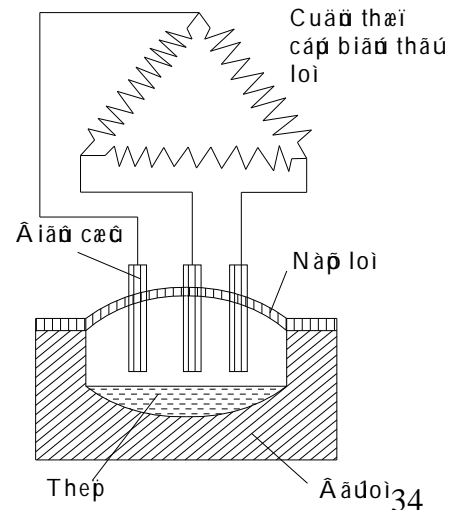
Không khí và khí đốt được dẫn vào lò đốt cháy trên mặt nguyên liệu, tỏa nhiệt làm toàn bộ vật liệu chảy lỏng, khi đó xảy ra các phản ứng như nêu ở phần trên. Một lớp xỉ được tạo thành trên mặt thép. Thành phần và tính chất của lớp xỉ có ảnh hưởng lớn đến chất lượng thép. Oxi thông qua lớp xỉ có tác dụng oxi hóa các tạp chất có trong gang.

Thời gian nấu một mẻ thép kéo dài nhiều giờ nên có đủ thời gian để phân tích, điều chỉnh thành phần của thép theo ý muốn. Lò Mactanh có công suất lớn và nhiệt độ luyện thép cao nên tạo ra thép có chất lượng cao hơn so với các lò chuyển.

#### 7.3.2.3. Phương pháp hồ quang

\* Phương pháp này dựa trên cơ sở nhiệt tỏa ra của ngọn lửa hồ quang để nấu chảy nguyên liệu

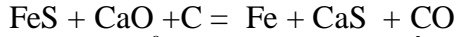
- Nguyên liệu: thép cũ, gang rắn.



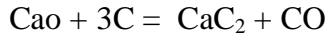
Hình VII.5. Lò hồ quang

- Hạ điện cực xuống gần kim loại và đóng mạch điện hồ quang. Dưới tác dụng của nhiệt độ hồ quang phát ra, nguyên liệu bị nấu chảy.

FeO có trong kim loại oxi hóa các tạp chất C, Si, Mn, P, v.v... như trong lò Mactanh. Để khử S được triệt để, gần cuối thời gian nấu cho vôi, huỳnh thạch ( $\text{CaF}_2$ ) và bột than cốc vào lò. Ở nhiệt độ cao nhờ có CaO mà C,S bị khử triệt để hơn theo phương trình:



Cũng ở  $t^0$  cao C trong than cốc tác dụng với CaO:



Nhờ có nhiệt độ cao, ở giai đoạn cuối người ta có thể cho thêm các kim loại khác vào để tạo ra thép hợp kim.

- Lò điện hồ quang rất thuận tiện trong việc chế tạo các loại thép có chất lượng cao và nấu lại các thép cũ để chế tạo các công cụ mới.

- Nhược điểm: năng suất không cao và giá thành thép cao, nếu điện năng đắt.

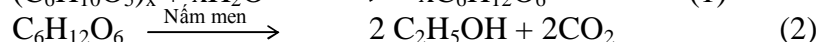
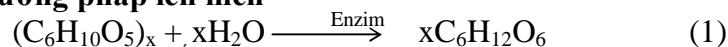
Ở nước ta, các nhà máy cơ khí đều có các lò điện hồ quang nhỏ từ 0,5 -1 tấn thép/một mẻ.

## Chương VIII: TỔNG HỢP MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ CƠ BẢN

### 8.1. SẢN XUẤT RƯỢU ETYLIC (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

Rượu etylic được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và đời sống như dùng làm dung môi, dùng trong ngành y học và công nghiệp thực phẩm. CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT

#### 8.1.1. Phương pháp lên men



##### 8.1.1.1. Quá trình dịch hóa

Mục đích: Amilaza là loại enzym chuyển hoá tinh bột. Bình thường tinh bột không ở trạng thái hoà tan nên tác dụng của men amilaza lên nó rất khó khăn, quá trình dịch hoá làm phá vỡ cấu trúc của hạt tinh bột và chuyển về trạng thái hoà tan, giúp cho sự tác dụng của amilaza lên nó hiệu quả hơn

- Thường nấu ở  $t^0 \sim 145^0C$  (ng/ liệu chưa nghiền kỹ) hoặc  $t^0 \sim 130^0C$  (ng/ liệu nghiền kỹ)

- Những biến đổi xảy ra trong quá trình dịch hóa:

Khi đun tinh bột với nước lên tới  $40^0C$ , hạt tinh bột bắt đầu trương nở, khi nhiệt độ cao hơn thể tích của hạt tinh bột tiếp tục tăng, mỗi liên kết giữa các phân tử của hạt tinh bột yếu dần và tới một lúc nào đó thì các phân tử tinh bột tan ra, hiện tượng này gọi là hồ hóa.

Photpho trong mỗi liên kết tinh bột bị đứt ra ở dạng tự do và tạo thành axit photphoric.

##### 8.1.1.2. Quá trình đường hóa

- Do nấm men không có khả năng chuyển hóa tinh bột thành rượu. Chúng chỉ có khả năng sử dụng đường và chuyển đường thành rượu. Vì vậy sau khi dịch hóa và trước khi lên men, tinh bột cần được chuyển thành đường. Sự chuyển hoá tinh bột thành đường có thể xảy ra nhờ xúc tác hóa học (axit, bazơ) hoặc men amilaza (của thóc mầm hoặc nấm mốc).

+ Chuẩn bị dịch amilaza từ thóc mầm:

*Thóc → phân loại → làm sạch → ngâm → nảy mầm → sấy → nghiền → phối chế dịch men*

+ Hiện nay ngành vi sinh vật học phát triển mạnh và được ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp, ngành sản xuất rượu đã áp dụng quá trình đường hóa nhờ dịch amilaza từ nấm mốc.

\* Để đường hóa khối cháo người ta tiến hành như sau:

- Làm lạnh khối cháo đến nhiệt độ thích hợp cho sự hoạt động của men amilaza.

- Trộn dịch men với khối cháo để làm loãng và đường hóa

- Làm nguội dịch đường hóa đến nhiệt độ lên men và bơm sang bộ phận lên men.

##### 8.1.1.3. Quá trình lên men rượu

- Là quá trình biến đường thành rượu etylic dưới tác dụng của nấm men.

- Nhiệt độ lên men  $25 - 30^0C$ . Hai phản ứng (1) và (2) xảy ra trong khoảng 50 giờ. Từ 1 tấn ngũ cốc cho khoảng 280 kg etanol và 260 kg CO<sub>2</sub> (sản xuất nước đá khô và nén vào chai, dùng trong đời sống và sản xuất). Hỗn hợp phản ứng chứa 8-12% etanol.

Lên men là giai đoạn cuối cùng và chủ yếu nhất của quá trình sản xuất rượu. Trong quá trình này, các chất men của nấm men thực hiện quá trình thủy phân đường phức



tạp thành đường đơn giản, còn các đường đơn giản như glucoza, fructoza có thể lên men trực tiếp và nhanh.

Ngoài rượu etylic còn tạo thành một số sản phẩm phụ như glixerin, axit succinic, axetaldehyt, metylic và một hỗn hợp amilic, butilic... gọi chung là dầu fulzen. Thường 95% đường chuyển thành rượu và CO<sub>2</sub>, còn 5% đường biến thành các sản phẩm phụ khác.

- Lên men chính: Tốc độ lên men nhanh, 90-95% tổng lượng rượu tạo thành ở giai đoạn này - - Lên men phụ: Tốc độ lên men chậm, đường tiếp tục được chuyển hóa thành rượu và các sản phẩm tạo hương thơm cho rượu thành phẩm.

Các chỉ tiêu kỹ thuật của dấm chín được đánh giá bằng các chỉ số sau:

+ *Độ lên men*: Là độ đường sau khi lên men. Được tính theo % độ saccaromet.

+ *Độ axit*: Là chỉ tiêu đánh giá độ tinh khiết của quá trình lên men. Trong quá trình lên men độ axit tăng lên 0,2% do sự hoạt động sống của nấm men. Nếu độ axit tăng lên quá mức cho phép chứng tỏ có sự hoạt động của vi khuẩn và gây ức chế sự hoạt động của nấm men.

+ *Độ rượu của dấm chín* là % rượu thu được trong quá trình lên men.

#### **8.1.1.4. Chung cất và tinh chế rượu etylic**

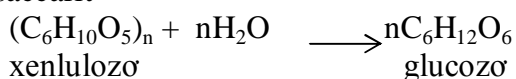
- Chung cất: Mục đích chính là tách rượu etylic cùng các tạp chất dễ bay hơi ra khỏi dấm chín, sau khi chung cất ta thu được cồn thô.

- Tinh chế: tách rượu etylic trong cồn thô ra khỏi các tạp chất dễ bay hơi khác

Rượu vang (do lên men từ nước quả), rượu cần là loại rượu không chung cất.

#### **8.1.2. Phương pháp thủy phân gỗ**

Gỗ được thủy phân bằng dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> loãng (0,3-1%) ở nhiệt độ 160-180<sup>0</sup>C và áp suất 12 atm. Trong quá trình thủy phân các polisaccarit chuyển thành monosaccarit



Trong gỗ có khoảng 50% xenlulozơ, sau khi thủy phân tạo thành glucôzơ theo phản ứng trên, tiến hành lên men để tạo thành rượu.

#### **8.1.3. Phương pháp tổng hợp**

- Sản xuất rượu bằng phương pháp tổng hợp cho hiệu suất thu hồi cao và nồng độ rượu cao

Thường tổng hợp rượu etylic theo phương pháp hydrat hoá olefin. Rượu tổng hợp được sử dụng làm cao su tổng hợp, axit acetic, hương liệu, dược phẩm và nhiều chất khác.

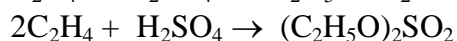
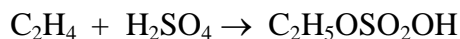
\* *Nguyên liệu*: là etilen

Etilen là sản phẩm của quá trình cracking và nhiệt phân dầu mỏ. Người ta dùng các phân cắt dầu mỏ (xăng, dầu hỏa), hoặc khí thiên nhiên, khí chế biến dầu mỏ có chứa etan, propan, butan... nhiệt phân trên 700<sup>0</sup>C, sau đó chung phân đoạn ở áp suất thấp để tách riêng các olefin

##### **8.1.3.1. Hidrat hoá gián tiếp có axit sunfuric tham gia**

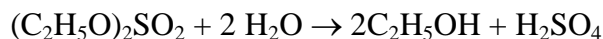
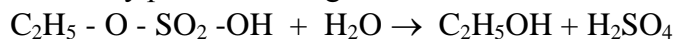
Nguyên liệu: hỗn hợp có 47-50% thể tích etilen, 50 - 52% etan và 1% chất khác.

+ Giai đoạn 1: Etilen tác dụng với axit sunfuric tạo thành etyl sunfat axit và este dietyl sunfat.



Điều kiện tối ưu của phản ứng: áp suất riêng phần của etilen là 15at, t<sup>0</sup>= 70-85<sup>0</sup>C và nồng độ axit sunfuric 97 -98%.

+ Giai đoạn 2: Thủy phân este bằng nước.



Trong quá trình còn có sản phẩm phụ là dietyl ete. Để giảm sản phẩm phụ, ta tách nhanh rượu ra khỏi vùng phản ứng, hay cho dư nước để tiến hành phản ứng thủy phân ete.



Cần tính toán tỉ lệ  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  sao cho sau khi thủy phân nồng độ  $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 50\text{-}60\%$ .

### 8.1.3.2. Phương pháp hydrat hóa trực tiếp etilen

Điều kiện:  $t^0 = 280\text{-}300^\circ\text{C}$ ;  $P = 70\text{at}$ ; xúc tác  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /silicagen hoặc alumino silicat. Trong xúc tác chứa 35%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tự do và có khả năng làm việc trong 400-500 giờ, sau đó giảm hoạt tính phải thay mới. Đây là phương pháp đơn giản và được phát triển nhanh.



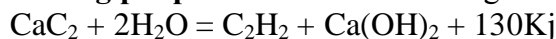
Phản ứng tiến hành trong pha hơi. Do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dễ bay hơi và ăn mòn mạnh thiết bị, gần đây người ta sử dụng xúc tác vonfram oxit  $\text{WO}_3$ .

Tỉ lệ hơi nước/olefin là 0,6/1 đến 0,7/1. Mức độ chuyển hóa sau mỗi quá trình  $\approx 4,5\%$  theo etilen hoặc 7% theo nước. Hiệu suất xúc tác theo rượu 200  $\text{kg}/\text{m}^3\text{h}$ . Sản phẩm thu được là dung dịch rượu 15%. Tuy mức độ chuyển hóa sau mỗi lần nhỏ nhưng do tuần hoàn etilen nên hiệu suất chung của rượu đạt 95%.

## 8.2. SẢN XUẤT ACETYLEN

- Acetylen là một sản phẩm quan trọng trong ngành công nghiệp tổng hợp hữu cơ
- Ở dạng nguyên chất acetylen có mùi ete nhẹ, khi cháy tỏa nhiệt mạnh nên thường dùng để cắt, hàn kim loại.
- Là nguyên liệu để sản xuất các hợp chất hữu cơ  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\Sigma$  nhựa

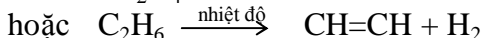
**8.2.1. Phương pháp Cacbua canxi:** thường sản xuất acetylen để hàn cắt kim loại



**8.2.2. Phương pháp đi từ RH loại paraffin:** Có 2 phương pháp, nhiệt phân oxi hoá và cracking

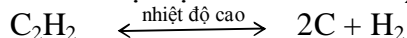
### 8.2.2.1. Nhiệt phân oxy hoá

Nguyên liệu ban đầu là khí thiên nhiên qua các quá trình nhiệt phân thu được  $\text{C}_2\text{H}_2$



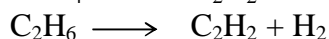
Điều kiện: là tăng  $t^0$  và giảm áp suất nhiệt độ càng cao, hiệu suất chuyển hoá  $\text{C}_2\text{H}_2$  càng lớn

Tuy nhiên ở nhiệt độ 1400-1500 $^\circ\text{C}$   $\text{C}_2\text{H}_2$  sẽ bị phân huỷ



Để khắc phục nhược điểm này thường tiến hành phản ứng với vận tốc lớn. Nguyên liệu chỉ ở trong khu vực phản ứng 1/1000 giây, sau đó làm lạnh nhanh để acetylen tạo thành khối bị phân huỷ.

### 8.2.2.2. Phương pháp cracking:



Có 2 loại cracking: cracking nhiệt và cracking điện

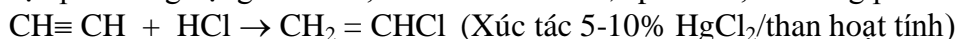
### 8.3. SẢN XUẤT VINYL CLORUA (CH<sub>2</sub>=CHCl)

VC là bán sản phẩm quan trọng của công nghiệp sản xuất chất dẻo, polyme vinylclorua và các polime đồng trùng hợp. VC dùng chủ yếu để trùng hợp thành polivinyl clorua (PVC), dùng để sản xuất sợi hóa học clorin, sơn chịu ăn mòn v.v...

#### CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT

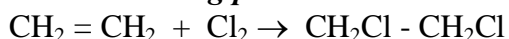
##### 8.3.1. Phương pháp đi từ axetilen

Thực hiện phản ứng cộng với HCl, t<sup>0</sup>C = 140 -210<sup>0</sup>C, áp suất 1,5at trong pha khí



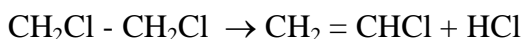
##### 8.3.2. Phương pháp đi từ etilen

###### 8.3.2.1. Sản xuất trong pha khí:

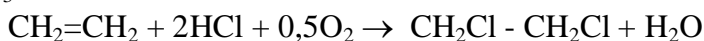


T<sup>0</sup> phản ứng 100<sup>0</sup>C, 1,2 -điclo etan (Kp: 83,5<sup>0</sup>C) được làm lạnh tuần hoàn lại thiết bị, một phần được cất tách ra ở dạng sạch.

- Tiếp theo: dehidro hóa 1,2-điclo etan trong thiết bị ống ở 400 -500<sup>0</sup>C, áp suất 1-4 MPa

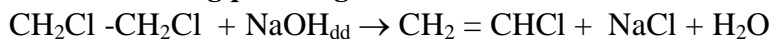


tạo thành VC (Kp : - 13,4<sup>0</sup>C), tách ra cùng với nước tuần hoàn. Sau đó chuyển hóa hiđro clorua bằng etilen và oxi hoặc không khí, ở 300<sup>0</sup>C có mặt CuCl<sub>2</sub>/chất mang Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Phản ứng đã sử dụng lượng lớn HCl sinh ra để oxi hóa etilen. 1,2-điclo etan quay trở lại thiết bị nhiệt phân.

###### 8.3.2.2. Sản xuất trong pha lỏng



Nếu dư kiềm:  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Nếu dư nước, điclo etan bị phân hủy:  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH} + 2\text{HCl}$  **Điều kiện:** phản ứng tiến hành với tỉ lệ đicloetan : NaOH 42%: metanol = 1 : 1,1 : 0,26. Môi trường đồng thể vì metanol hòa tan điclo etan. t<sup>0</sup>= 60 -70<sup>0</sup>C, T phản ứng 4 -5 giờ, P= 3-4at. Quá trình tiến hành trong thiết bị làm việc gián đoạn. Phương pháp này có nhược điểm là quá trình làm việc gián đoạn, thiết bị phức tạp, khó tự động hóa, hao tổn nhiều nguyên liệu

## Chương IX: KỸ THUẬT NHIÊN LIỆU

Nhiên liệu là tên gọi chung của các chất cháy hữu cơ ở dạng rắn, lỏng, khí, có trong thiên nhiên hay nhân tạo, dùng làm nguồn cung cấp nhiệt hoặc làm nguyên liệu trong công nghiệp hóa chất. Nhiên liệu thiên nhiên gồm có than các loại, gỗ, dầu mỏ và khí thiên nhiên.

### 9.1. KỸ THUẬT SẢN XUẤT KHÍ THAN

#### 9.1.1. Ý nghĩa

Khí hoá than là quá trình oxi hoá than không hoàn toàn thành khí gọi là khí than

- Ưu điểm: So với nguyên liệu rắn thì khí than có nhiều ưu điểm: đốt cháy hoàn toàn, có nhiệt cháy cao, dễ điều chỉnh ngọn lửa, khí cháy không tro bụi, dễ vận chuyển bằng đường ống.

Nhiên liệu khí được dùng phổ biến trong lò luyện thép, nấu thủy tinh, lò luyện cốc và làm nguyên liệu trong tổng hợp hoá học v.v...

#### 9.1.2. Cơ sở hoá lý sản xuất khí than

##### 9.1.2.1. Nguyên lý chung

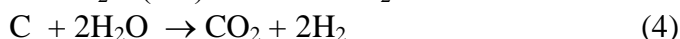
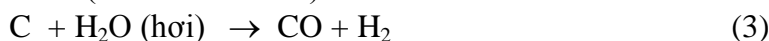
Đây thực chất là quá trình oxi hóa không hoàn toàn than thành khí, nhờ các tác nhân chứa oxi như không khí, hơi nước, khí cacbonic hoặc oxi nguyên chất. Quá trình này đã biến phần hữu cơ của than thành các sản phẩm khí, chủ yếu gồm CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, v.v... ở nhiệt độ đến 1200<sup>0</sup>C.

##### 9.1.2.2. Phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình hóa khí than

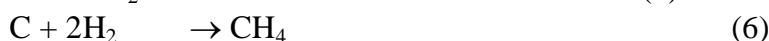
Phản ứng với oxi:



Phản ứng với nước (khí hoá than ướt):



Phản ứng với các sản phẩm khí vừa mới sinh ra do các phản ứng trên:



Ngoài ra còn có các phản ứng phụ:

Phản ứng của nguyên liệu khí với CO và H<sub>2</sub>

Phản ứng của hai sản phẩm CO và H<sub>2</sub> tạo CH<sub>4</sub>

Phương pháp khí hóa than ướt theo chiều thuận (khí được thổi từ dưới lên, than luôn đổ từ trên xuống) là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất.

#### 9.1.3. Thiết bị khí hoá than

### 9.2. KỸ THUẬT LUYỆN CỐC

Luyện cốc là quá trình chuyển hoá than đá thành các sản phẩm than cốc

- Than cốc: Làm nhiên liệu dùng trong công nghiệp luyện kim, sản xuất phân lân nung chảy

- Nhựa than cốc: Làm nguyên liệu và là nhiên liệu để sản xuất nhiều hợp chất có giá trị như toluen, benzen, rượu etylic, NH<sub>3</sub>...

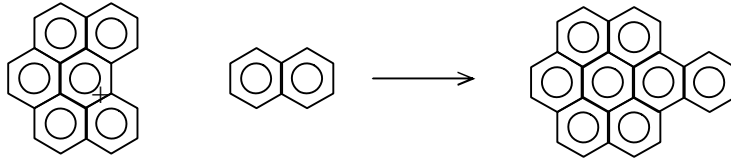
Trong than cốc hàm lượng C rất cao nên khi đốt toả nhiệt lượng rất lớn, cần thiết cho các nhà máy luyện gang thép.

#### 9.2.1. Cơ sở hoá lý của quá trình luyện cốc

##### 9.2.1.1. Khái niệm chung:



Ngưng tụ các hydrocarbon thơm thấp thành các hydrocarbon thơmcao



Thực ra quá trình còn phức tạp và xảy ra nhiều loại phản ứng hơn. Sản phẩm tạo ra hàng trăm loại và phụ thuộc vào than ban đầu.

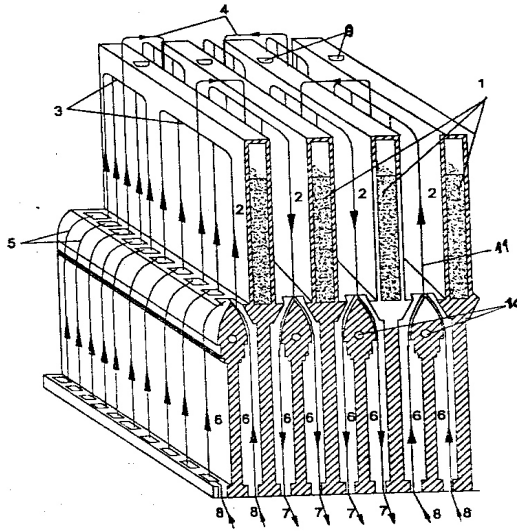
### 9.2.2. Giới thiệu lò luyện cốc

\* Nguyên liệu: Nguyên liệu dùng điều chế than cốc cần bảo đảm tiêu chuẩn:

W : 6 - 8%;      Hàm lượng P: 0,01%;      Hàm lượng khí ~ 25%

Thành phần cỡ hạt 1 - 3mm hoặc 6 - 8mm

\* Lò luyện cốc:



**Hình IX.2. Lò luyện cốc**

1. Buồng cốc; 2. Buồng đốt; 3. Rãnh nhóm; 4. Rãnh vắt; 5. Dẫn khí và; 6. Buồng thu hồi nhiệt; 7. Khí lò ra; 8. Khí đốt vào; 9. Cửa dàn đều than; 10. Khí ra khỏi lò đốt; 11. Khí vào lò đốt

## 9.3. KỸ THUẬT CHẾ BIẾN DẦU MỎ

### 9.3.1. Nguồn gốc thành phần và ý nghĩa của quá trình chế biến dầu mỏ

#### 9.3.1.1. Nguồn gốc

Có nhiều ý kiến giải thích khác nhau về nguồn gốc của dầu mỏ. Tuy nhiên phần lớn ý kiến đều cho rằng dầu mỏ có nguồn gốc từ động, thực vật, những sinh vật ở biển và cả những xác động, thực vật ở trên đất liền theo các dòng sông đổ ra biển, qua biến đổi tạo nên dầu mỏ. Những vật liệu hữu cơ này đã tích đọng và biến đổi xảy ra trong khoảng thời gian ít nhất là hàng triệu năm, dưới nhiều điều kiện thay đổi khác nhau của môi trường, nhiệt độ, áp suất, vi khuẩn hoặc của các bức xạ do phóng xạ trong lòng đất v.v...

#### 9.3.1.2. Thành phần hoá học

Thành phần hoá học của dầu mỏ và dầu khí nói chung rất phức tạp. Tuy vậy đều có một nét chung là thành phần các hợp chất loại hydrocarbon chiếm chủ yếu từ 50 đến 98%, từ  $C_1$  đến  $C_{60}$ , trong đó  $C_1$  đến  $C_4$  nằm trong khí, còn  $C_5$  đến  $C_{60}$  nằm trong dầu. Chúng gồm n-paraphin, iso - paraphin, xicloparaphin hay naphten, hydrocarbon thơm và hydrocarbon hỗn hợp. Phần còn lại dao động từ 2 đến 50% là các hợp chất dị

nguyên tố chứa O, N, S, hợp chất cơ kim và nhựa. Dầu mỏ trên thế giới khác nhau rất nhiều về thành phần hoá học, song về thành phần nguyên tố chủ yếu là C và H lại rất gần nhau, thay đổi trong phạm vi rất hẹp (C = 83 - 87% và H = 11 - 14%).

### **9.3.1.3. Ý nghĩa:**

Dầu mỏ cung cấp một lượng lớn xăng cho các loại động cơ, cung cấp nguyên liệu cho công nghiệp, tạo ra những sản phẩm phục vụ công nghiệp, nông nghiệp và tiêu dùng như các loại sợi tổng hợp, chất dẻo, cao su nhân tạo, chất tẩy rửa tổng hợp, thuốc trừ sâu, thuốc chữa bệnh, hương liệu, dung môi, sơn, thuốc nổ v.v.. Ở Việt Nam dầu mỏ đang được thăm dò ở vùng thềm lục địa và cả trên đất liền và bắt đầu khai thác ở các mỏ Bạch Hổ, Rồng, Đại Hùng, Thanh Long .

### **9.3.2. Chế biến dầu mỏ**

#### **9.3.2.1. Chuẩn bị dầu thô trước khi đưa vào chế biến.**

- Tách khí và ổn định dầu: Dầu ở dưới mặt đất chịu một áp suất lớn nên có một phần khí và xăng nhẹ hoà tan. Để tránh mất mát các chất này trong quá trình bảo quản và vận chuyển dầu thô cần tách khí bằng cách đun nóng nhẹ hoặc giảm áp suất, một phần khí hoà tan và xăng nhẹ sẽ tách ra, quá trình như vậy gọi là ổn định dầu.

- Tách nước lẫn trong dầu bằng cách đun nóng dầu thô, cho chất chống nhũ tương vào, khử nhũ tương bằng điện trường.

- Tách các muối khoáng và đất cát... bằng cách lắng lọc nhiều lần và chiết tách.

#### **9.3.2.2. Chế biến giữ nguyên cấu tạo (chưng cất)**

Quá trình chưng cất ở áp suất thường, hoặc chân không người ta thu được:

- Xăng, lấy ra ở đỉnh tháp, dùng làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong.

- Dầu xăng là loại dầu dùng làm nhiên liệu cho động cơ phản lực.

- Dầu hoả được lấy trong khoảng nhiệt độ 180 - 280<sup>0</sup>C, dùng làm nhiên liệu cho động cơ, cho các nhu cầu tiêu dùng, nhưng nhiều nhất là làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá chất.

- Dầu nặng (dầu xôla) được lấy trong khoảng nhiệt độ 250 - 350<sup>0</sup>C, làm nhiên liệu cho động cơ diesel và dùng để cracking.

- Mazut được lấy ra ở đáy tháp chưng với nhiệt độ trên 275<sup>0</sup>C, chiếm tới 40 - 50% lượng dầu mỏ đem chưng. Mazut sẽ được chế biến tiếp trong tháp chưng chân không để lấy thêm một số sản phẩm.

Quá trình chưng chân không nhằm hạ nhiệt độ sôi của mazut, tránh được sự phân huỷ, áp suất chưng khoảng 60 mmHg. Sản phẩm của quá trình là các loại dầu bôi trơn và nhựa đường. Dầu bôi trơn có nhiệt độ sôi trong khoảng 250 - 350<sup>0</sup>C, là loại sản phẩm có tầm quan trọng thứ hai sau xăng

- Hắc ín là phần còn lại sau khi chưng, được lấy ra ở đáy tháp với nhiệt độ khoảng 380<sup>0</sup>C, có thể sử dụng trực tiếp hoặc qua chế biến để làm nhựa đường, chất lọc.

Chế biến dầu mỏ theo phương pháp này chỉ thu được 20% khối lượng xăng dầu từ dầu thô, do đó sử dụng dầu mỏ chưa kinh tế.

#### **9.3.2.3. Chế biến khử cấu tạo**

Quá trình chuyển hoá hoá học dầu mỏ từ các chất có phân tử lượng cao, cấu tạo phức tạp thành các sản phẩm có phân tử lượng thấp, cấu tạo đơn giản hơn nhờ vào nhiệt độ (Cracking nhiệt), và xúc tác (Cracking xúc tác) gọi chung là quá trình cracking. Gần đây còn tiến hành rifoming xúc tác và hidrocracking để sản xuất ra nhiều xăng hơn và chất lượng xăng cao hơn, đồng thời tạo ra lượng lớn hơn các sản phẩm hoá học.

##### **a) Cracking nhiệt**

Phản ứng phân huỷ là phản ứng cơ bản nhất của quá trình cracking nhiệt, ngoài ra còn có các phản ứng ngưng tụ thứ cấp, phản ứng đồng phân hoá, phản ứng đóng vòng v.v

Trước đây trên 60% xăng được sản xuất bằng phương pháp này. Đồng thời, người ta còn thu được những hidrocarbon ở thể khí (từ  $C_1 - C_4$ ), chiếm tỉ lệ lớn hidrocarbon không no, là nguyên liệu quý trong công nghiệp hoá chất. Nó khác với quá trình nhiệt phân là ở đây quá trình được thực hiện ở nhiệt độ trên  $700 - 800^{\circ}\text{C}$  hoặc cao hơn và áp suất thường cao hơn chút ít để tạo ra hợp chất thơm và các hidrocarbon không no ở thể khí, bên cạnh có sản phẩm lỏng chứa nhiều hợp chất thơm như benzen, toluen.

Các phương pháp cracking nhiệt:

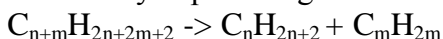
- Áp suất cao (12 - 70 at) và nhiệt độ tương đối thấp (dưới  $540^{\circ}\text{C}$ );
- Áp suất thấp (2 - 5 at) và nhiệt độ dưới  $600^{\circ}\text{C}$ ;
- Áp suất thường và nhiệt độ cao ( $670 - 720^{\circ}\text{C}$ );

Cracking nhiệt cho sản phẩm theo tỉ lệ: Xăng 13%, khí 5%, cặn 80%, mất mát 2%.

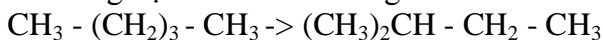
#### b) Cracking xúc tác

Những biến đổi hoá học xảy ra trong quá trình cracking xúc tác rất phức tạp, có thể nêu một số phản ứng chính xảy ra như sau:

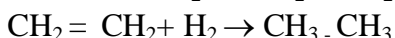
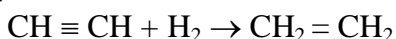
- Phản ứng phân huỷ mạch những phân tử có kích thước lớn thành những phân tử có kích thước nhỏ hơn. Đây là phản ứng chính của quá trình.



- Phản ứng đồng phân hoá là phản ứng tạo ra hidrocarbon có cấu trúc mạch nhánh. Đây là cấu tử làm tăng trị số octan của xăng.



- Phản ứng chuyển đời hidro: là quá trình kết hợp hidro vào phân tử hoặc thể một hay vài nguyên tử trong phân tử bằng hidro dưới tác dụng của xúc tác, vì vậy làm no được một số hidrocarbon không no, nhờ đó làm tăng kích thước ổn định hoá học các sản phẩm thu được



- Phản ứng ankylation và khử ankylation: phản ứng ankylation xảy ra mạnh ở nhiệt độ thấp, sẽ làm giàu hiệu suất khí; còn phản ứng khử ankylation xảy ra mạnh ở nhiệt độ cao, phản ứng này tạo nhiều khí.



- Phản ứng khử hidro - vòng hoá các hidrocarbon no



- Khử hidro các naphten:  $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$

- Phản ứng trùng hợp xảy ra ở  $t^0$  thấp, áp suất cao, chủ yếu đối với hidrocarbon không no.

- Phản ứng ngưng tụ xảy ra đối với hidrocarbon đa vòng. Phản ứng này là phản ứng tạo ra cốc bám lên bề mặt xúc tác, làm giảm hoạt tính xúc tác.

Ngoài những phản ứng chính trên còn có thể xảy ra một số phản ứng phụ khác.

Về tốc độ phản ứng, so với cracking nhiệt, cracking xúc tác có tốc độ lớn hơn nhiều (đến hàng trăm, hàng nghìn lần). Nhờ độ chọn lọc của xúc tác cho phép quá trình xảy ra theo xu hướng tạo sản phẩm mong muốn.

Xúc tác cracking:

#### c) Reforming xúc tác



Từ các loại nguyên liệu chung cất trực tiếp, xăng của quá trình cốc hoá, xăng cracking nhiệt, tiến hành rifominh với xúc tác là  $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  hoặc  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Quá trình dùng xúc tác platin còn có tên platfominh, nếu thực hiện ở nhiệt độ  $480 - 510^\circ\text{C}$  và áp suất 15 - 30at, thì tạo thành benzen, toluen, xilen, nếu ở 50at thì tạo thành xăng có chỉ số octan cao. Trong quá trình platfominh, ngoài các sản phẩm lỏng, người ta cũng thu được các sản phẩm ở thể khí (hiđro, metan, etan, propan,...)

Quá trình rifominh tạo ra sản phẩm xăng có chất lượng cao, chứa nhiều hidrocarbon thơm và paraffin, hidrocarbon olephin < 3%, hidrocarbon naphten < 10%. Hidrocarbon thơm có nhiệt độ sôi cao, có chỉ số octan cao. Hidrocarbon thơm nhận được là benzen, toluen, xilen, làm nguyên liệu tổng hợp. Trong khí chứa 70-90% hiđro, một phần hoàn lại thiết bị phản ứng, một phần dùng để làm sạch sản phẩm và sử dụng cho quá trình hidrocracking, sản xuất dầu nhờn.

#### d) Hidrocrackinh

Xúc tác hidrocracking được dùng là:

$\text{CoO}(2\% \text{Co}) + \text{MoO}_3(7\%)/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  tổng hợp

$\text{NiS}(6\% \text{Ni})/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  Tổng hợp

$\text{Ni}(7\%)$  đất sét + HF

Nguyên liệu dùng là xăng nhẹ, xăng khí, cặn dầu nặng, phần cất nhựa than đá và đá dầu để sản xuất nhiên liệu cho nồi hơi.

Mục đích của quá trình này là làm no hoá các sản phẩm bằng hiđro, làm bão hòa các olephin vào hidrocarbon thơm, sản xuất ra được nhiều xăng và xăng có chất lượng cao.

Hiện nay quá trình rifominh xúc tác và hidrocracking đang được áp dụng rộng rãi.

# CHƯƠNG X: SẢN XUẤT MỘT SỐ HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ

## 10.1. SẢN XUẤT CAO SU

Cây cao su có nguồn gốc ở Nam Mỹ, mọc hoang dại trên một địa bàn rộng 5-6 triệu km<sup>2</sup>, bao gồm toàn bộ lưu vực sông Amazon và các vùng kế cận.

### 10.1.1. Cao su thiên nhiên

#### 10.1.1.1. Mủ cao su

Mủ cao su là một dung dịch keo, về thành phần hoá học gồm có:

|                        |          |          |    |                    |  |
|------------------------|----------|----------|----|--------------------|--|
| Cis -1,4 - poliisopren | 35 - 40% | Chất đạm | 2% | Đường và inositols |  |
|                        | 1%       |          |    |                    |  |

|      |    |             |      |      |   |
|------|----|-------------|------|------|---|
| Nhựa | 2% | Chất khoáng | 0,5% | Nước | ~ |
| 60%  |    |             |      |      |   |

#### 10.1.1.2. Sơ chế mủ cao su

Mủ cao su sau khi cạo, để tránh đông tụ người ta cho thêm 3% amoniac và 5% formon hoặc hỗn hợp amoniac và axit boric. Formon được cho vào chén cạo lúc lấy mủ, còn amoniac cho vào thùng chứa khi thu mủ.

*Lọc mủ và làm đông tụ mủ nước:*

- Dùng rây lọc đơn giản hoặc máy lọc quay tròn để tách mủ đông, cành lá, vỏ cây.
- Chế biến mủ đông tụ thành tờ mỏng, hạt, thanh, crếp rồi đem sấy khô sau đó đem đóng bánh, bảo quản và tồn trữ để xuất đi nơi chế biến thành các sản phẩm cao su.

#### 10.1.1.3. Chế biến sản phẩm cao su thiên nhiên

Nguyên liệu: là mủ nước ở nồng độ bình thường hoặc đã cô; mủ khô vẫn có tính đàn hồi.

a. *Sơ luyện cao su* (còn gọi sự nhai nhồi)

Đầu tiên làm cho cao su trở nên mềm dẻo nghĩa là chặt đứt những chuỗi dài cao phân tử, thành đoạn ngắn có khối lượng phân tử nhỏ hơn, khoảng 400 000, được một thứ bột nhão

- Máy nhồi gồm 2 trục bằng gang quay ngược chiều nhau. Trục quay chậm có vận tốc là v, thì trục quay nhanh có vận tốc là 1,4v. Thường trục quay chậm có vận tốc khoảng vài vòng/phút.

Trước khi cao su vào máy nhồi, cần làm cho cao su trở nên mềm và xốp giống như một tờ crếp, rồi chuỗi vào giữa 2 trục để cho máy nhai khô. Cao su chèn giữa 2 trục sẽ bị cán thành một cuộn nhỏ lên ở giữa. Sau khi máy chạy được khoảng 10 phút các cao phân tử cao su bị chặt đứt thành từng đoạn và được một thứ bột nhão nóng, dính và rất dẻo.

- Khi ra khỏi máy cao su có nhiệt độ khoảng 80 -100<sup>0</sup>C.

b. *Nhào trộn các phụ gia*

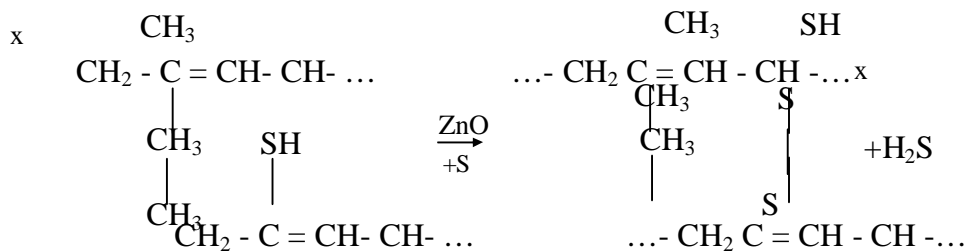
- Phụ gia tạo hoặc xúc tiến sự lưu hoá, cải thiện cơ, lí tính, phòng chống sự lão hoá. Với các máy trộn hiện đại, máy quay nhanh, nên nhiệt độ cao su tăng cao, khi ra khỏi máy nhiệt độ cao su 170<sup>0</sup>C vì vậy cần giảm nhiệt độ tránh cao su có thể bắt đầu bị lưu hoá, nên cho sang máy nhồi thứ 2 có nước chảy trong lòng hai hình trụ. Máy nhồi thứ 2 này có nhiệm vụ làm nguội hỗn hợp cao su xuống nhiệt độ không khí bên ngoài và cán cao su thành lá trơn láng, có bề dày khoảng 1 -1,5 cm.

c. *Gia công hỗn hợp:* Cán mỏng, dàn thành sợi hoặc thành ống, đúc lớp xe, đế dày v..v.,

d. *Sự lưu hoá:* Nhờ tác dụng của lưu huỳnh. Ở nhiệt độ  $\geq 120^{\circ}\text{C}$  và áp suất cao S chảy lỏng và kết hợp các chuỗi phân tử cao su với nhau, tạo ra một mạng lưới chặt hơn

trước khi nhào trộn. Vì vậy cao su lưu hóa cứng chắc hơn và có tính chất cơ lí cao hơn cao su nguyên chất, hạn chế được sự lão hoá, cải thiện được nhiều tính chất cơ lí của cao su, chống rách, mài mòn

Vải tấm cao su có thể lưu hoá bằng không khí nóng ở 130<sup>0</sup>C, lốp xe thường lưu hoá nhiệt độ 160<sup>0</sup>C, có khi cao hơn; đế giày thường lưu hoá ở 200<sup>0</sup>C.



#### 10.1.1.4. Công nghiệp cao su mũ nước (hay công nghệ latex)

Phương pháp chế biến từ mũ nước thường dùng là phương pháp nhúng. Người ta dùng những khuôn bằng sứ, thủy tinh, nhôm, gỗ đánh vecni, rồi nhúng vào mũ nước có pha trộn thêm chất lưu hoá, chất tăng tốc độ lưu hoá, chất chống lão hoá... Nhúng đi nhúng lại nhiều lần để được độ dày thích hợp bọc ngoài mặt khuôn. Sau đó đem phơi trong không khí nóng 80<sup>0</sup>C. Phương pháp nhúng dùng làm núm vú cho trẻ em, găng tay, dụng cụ y khoa...

#### 10.1.2. Cao su tổng hợp

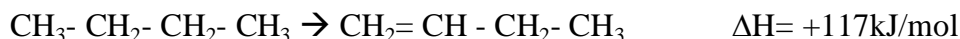
Cao su thiên nhiên chỉ đáp ứng được 1/3 nhu cầu cao su thế giới. Các loại cao su tổng hợp, đặc biệt là cao su buna - S, cao su buna - N, cao su chloropren cũng như cis - 1,4 - polibutadien và cis - 1,4 - poliisopren có ý nghĩa quan trọng.

##### 10.1.2.1. Nguyên liệu

Butadien là một trong những monome chủ yếu để sản xuất cao su tổng hợp. Trong công nghiệp cao su tổng hợp, người ta điều chế butadien bằng cách khử hydro của butan.

##### a. Điều chế từ butan

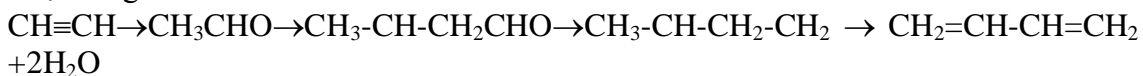
+ Điều chế butilen từ butan.



+ Điều chế butadien từ butilen:



b. Điều chế từ axetilen: Xúc tác Ni, t<sup>0</sup>C = 110<sup>0</sup>C và P = 30 MPa tạo ra butadiol - (1,3). Giai đoạn cuối cùng butadiol - (1,3) chuyển thành butadien - (1,3) với xúc tác là Na poliphosphat ở 270<sup>0</sup>C trong pha khí: Hiệu suất tạo thành là 70%... Với 1,5kg axetilen được 1 kg butadien.



##### 10.1.2.2. Sản xuất cao su tổng hợp

##### a. Trùng hợp huyền phù

##### b) Trùng hợp dung dịch

## 10.2. CÔNG NGHỆ SỢI HÓA HỌC

### 10.2.1. Khái niệm chung

Sợi là vật liệu thu được từ chất vô cơ hay hữu cơ tổng hợp hoặc thiên nhiên, có chiều dài gấp hàng trăm, hàng nghìn lần đường kính. Gồm: sợi thiên nhiên và sợi hóa học.

#### 10.2.1.1. Sợi thiên nhiên

- a) Sợi bông
- b) Len
- c) Sợi tơ tằm

### 10.2.1.2. Sợi hóa học

Sợi hóa học được sản xuất ra dưới hai dạng chính là xơ và tơ. Để sản xuất tơ chun, có nhiều phương pháp khác nhau, nhưng đều theo nguyên tắc chung: kéo căng sợi đến mức tối đa và cuộn lên các ống sợi - để sợi ổn định nhiệt ở trạng thái căng ấy - cuối cùng "thả lỏng" sợi cho co tự do rồi cuộn vào ống sợi, sợi sẽ có hình xoắn,蓬松, xộp, có độ chun cao.

Tính chất nhiễm điện của sợi cần được lưu ý. Sợi dễ nhiễm điện nên thường hút bụi từ không khí làm quần áo ta mặc chóng bị bẩn. Sợi hóa học (gồm sợi nhân tạo và sợi tổng hợp) có nhiều ứng dụng trong may mặc và trong kỹ thuật.

### 10.2.2. Sản xuất sợi thiên nhiên

Sợi nhân tạo có nguồn gốc từ nguyên liệu tự nhiên như xenlulozơ, protit, anginat. Từ xenlulozơ thu được visco, thường 1m<sup>3</sup> gỗ cho 200kg xenlulozơ tương đương cho 151 kg sợi.

#### \* Sản xuất sợi visco

Nhờ tính chất hút ẩm nên quần áo sợi visco hợp vệ sinh, làm vải lót cho quần áo. Sợi visco dễ dàng pha trộn với các loại sợi khác và đem lại cho loại vải mới này ưu điểm thoáng mát và hút mồ hôi. Ngoài may mặc, sợi visco còn được dùng trong công nghiệp làm vải màn cho lớp xe, chất độn trong vật liệu tằm, chất dẻo composit và nhiều công dụng khác.

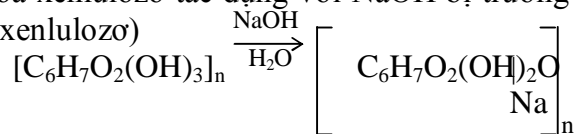
#### a) Nguyên liệu

Chủ yếu là xenlulozơ, gỗ: gỗ bô đề, thông, bạch đàn, cây mỡ .... Nguyên liệu này nhập vào nhà máy dưới dạng các tấm bìa xenlulozơ (600 × 800mm).

Xenlulozơ trong gỗ làm nguyên liệu phải đảm bảo 88% α- xenlulozơ (xenlulozơ không tan trong dung dịch NaOH 18 - 20% ở nhiệt độ phòng); khối lượng phân tử khoảng 100000 - 150000, nếu phân tử lượng thấp thì độ bền và độ dẻo của sợi sẽ kém.

#### b) Điều chế dung dịch kéo sợi

- *Kiểm hóa*: Các tấm gỗ được xếp đứng giữa các tấm thép đục lỗ trong thùng kiểm hóa, chứa dung dịch NaOH 17,5%, t<sup>0</sup> = 20 - 50<sup>0</sup>C, thời gian 10 - 60 phút, trong quá trình kiểm hoá xenlulozơ tác dụng với NaOH bị trương mạnh và tạo thành xenlulozơ kiềm (alkali-xenlulozơ)



đồng thời xảy ra phản ứng:  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nNaOH \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_3]NaOH)_n$

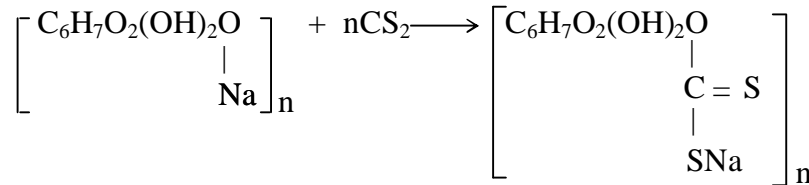
Các hemixenlulozơ và tạp chất polisaccarit tan trong kiềm. Sau đó, kiềm dư được ép hết và các tấm alkali-xenlulozơ được lấy ra khỏi thiết bị kiểm hóa. Dung dịch kiềm dư được loại các chất tan và dùng lại.

- *Nghiền*: Xenlulozơ kiềm hóa được đem nghiền trên máy nghiền liên tục hoặc gián đoạn. Bộ phận chủ yếu của máy nghiền liên tục là hai thớt, một cố định một quay, độ mịn quyết định bằng khoảng cách giữa hai thớt.

- *Nấu sơ bộ*: Đây là quá trình oxi hóa xenlulozơ bằng oxi không khí trong môi trường kiềm. Quá trình được tiến hành ở t<sup>0</sup> = 20 - 22<sup>0</sup>C, T = 30 - 50 giờ. Giai đoạn này thường cho thêm các chất xúc tác như MnCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CoSO<sub>4</sub>. Quá trình này

làm giảm độ trùng hợp xuống 2 -2,5 lần, do đó giảm độ nhớt của dung dịch kéo sợi ở giai đoạn sau, làm quá trình tạo hình sợi thực hiện dễ dàng.

- *Xantogenat hóa*: Xenlulozơ là một polime khó tan trong dung môi. Vì vậy, phải chuyển thành dẫn xuất ete của xenlulozơ và xantogenat xenlulozơ để tan trong kiềm loãng.

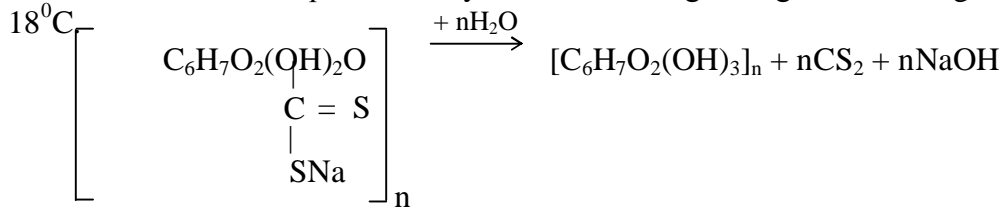


Quá trình thực hiện ở  $t^0 = 22 - 30^0\text{C}$ ,  $T = 1 - 2$  giờ, trong thiết bị đặc biệt.

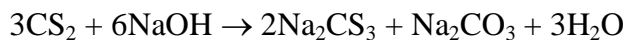
+ Khi quá trình xantogenat hóa kết thúc, cho tiếp kiềm loãng vào để hòa tan xantogenat. Xantogenat xenlulozơ dễ tan trong kiềm loãng (4 - 7%) tạo thành một dung dịch nhớt. Vì độ tan của xantogenat tăng khi hạ nhiệt độ, nên quá trình hòa tan này phải tiến hành ở nhiệt độ  $6 - 10^0\text{C}$  trong khoảng 4 - 5 giờ. Dung dịch có màu vàng da cam, thường chứa 8 - 9% xenlulozơ và 6 - 7% NaOH gọi là dung dịch visco.

- *Nấu visco*: Dung dịch visco mới xantogenat hóa không dùng để kéo sợi ngay được vì nó không thể hóa rắn nhanh, cần phải giảm độ bền của visco để nó nhanh đông tụ khi tạo hình.

Thực chất của quá trình này là ủ visco trong thời gian 18 - 30 giờ ở  $t^0 = 16 -$



$\text{CS}_2$  và xút phản ứng tạo thành nhiều sản phẩm trong đó chủ yếu là natri thiocacbonat.

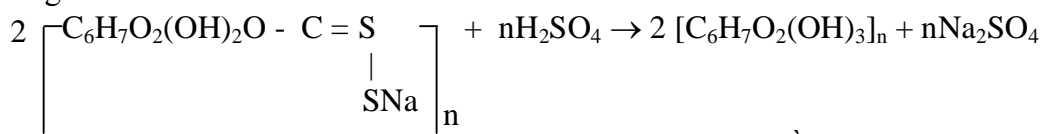


Do quá trình phân hủy mà độ bền của visco giảm (độ chín càng cao). Dung dịch visco được trộn đều để đồng nhất về độ chín và nồng độ, rồi được đưa qua máy lọc khung bản nhằm tách các tạp chất cơ học. Ở máy lọc ra, dung dịch được đuổi hết bọt khí và cacbon sunfua. Thời gian tách bọt kéo dài khoảng 10 - 20 giờ, đảm bảo để bọt không khí thoát hết khỏi dung dịch, nhờ vậy sợi sẽ không bị đứt khi kéo.

c) *Giai đoạn tạo hình sợi*:

Khi sợi chạy qua, trong dung dịch xảy ra các phản ứng sau:

- Đông tụ visco dưới tác dụng của chất điện li
- Phân hủy xantogenat dưới tác dụng của axit.
- Phân hủy các tạp chất sunfua có trong visco làm thoát ra  $\text{H}_2\text{S}$  và  $\text{CS}_2$ . Các muối sunfat tăng cường quá trình đông tụ và kìm hãm quá trình axit sunfuric phân hủy xantogenat xenlulozơ:



Do các phản ứng trên, trong quá trình kéo sợi, thành phần và nhiệt độ của dung dịch kết tủa liên tục thay đổi. Vì vậy, phải liên tục gia nhiệt, tái sinh dung dịch và bổ sung dung dịch mới nhằm ổn định nhiệt độ và thành phần dung dịch kết tủa.

- *Cuộn sợi* : cuộn sợi liên tục hoặc gián đoạn.

d) *Hoàn thiện sợi*: T ~ 3 - 4 giờ. Sợi visco sau khi đã qua các quá trình trên, vẫn còn ở trạng thái trương và chứa khoảng 80% dung dịch đông tụ, do đó cần phải được xử lý tiếp tục:

- Rửa bằng nước ở 40 - 50°C để loại axit sunfuric và muối.

- Loại trừ S bằng dung dịch 1 - 2,5% natri sunfit, xút hoặc natri sunfat ở nhiệt độ 40 - 70°C.

- Rửa bằng axit yếu để loại các muối khó tan.

Với sợi dệt, cần tẩy trắng để loại Fe và các tạp chất có màu bằng Na hipoclorua ở 20 - 25°C.

\* Sau mỗi quá trình trên, cần rửa kỹ sợi bằng nước và bằng dung dịch xà phòng oleat 0,3%.

\* Nước dùng trong quá trình gia công tinh cần phải sạch, thường người ta dùng nước mềm, không chứa các ion kim loại nặng và các hợp chất hữu cơ.

### 10.2.3. Sản xuất sợi tổng hợp

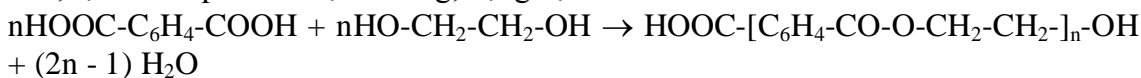
Sợi tổng hợp có nhiều tính chất hơn hẳn sợi nhân tạo: độ bền cao gấp 1,5 - 2 lần, có tính đàn hồi, tỉ trọng thấp, bền với tác dụng của vi sinh vật và các môi trường ăn mòn. Ngoài ra nguyên liệu để sản xuất sợi tổng hợp lại nhiều và rẻ.

#### \* Sợi polieste

a) *Nguyên liệu*

b/ *Quá trình trùng ngưng*:

Điều kiện  $t^0 = 270-280^{\circ}\text{C}$ , không có không khí, xúc tác thường dùng là amin bậc bốn, tạo thành polime mạch thẳng, dạng sợi.



hoặc



Nước hoặc metanol tách ra như một sản phẩm phụ. Mạch phân tử tăng dần, cho đến khi đạt được một khối lượng phân tử xác định. Khối polime nóng chảy được đùn qua một khe hở vào nước để làm lạnh và tạo thành hạt nhỏ.

c) *Giai đoạn kéo sợi*

Từ bunke, các hạt polietilenglicol terephthalat rơi xuống lưới nung chảy, ở nhiệt độ 270 - 285°C, nhựa nóng chảy rơi xuống nón tiếp nhận rồi được bơm qua khuôn kéo. Sợi nóng chảy ở khuôn kéo ra, đi qua phòng thổi không khí để làm nguội, rồi vào thiết bị kéo sợi.

- Sau khi tạo thành, sợi được kéo dẫn ở nhiệt độ cao ( $\approx 80^{\circ}\text{C}$ ) sao cho tỉ số kéo dẫn  $\approx 4 - 5$  lần.

- Sợi thương phẩm hiện được dùng pha với bông dệt thành vải popolin, phin, kaki, simili ... mà chúng ta thường gọi sai là pha nilon, chính là pha polieste hay nói cho chính xác hơn là polieste pha bông, pha visco, vì tính theo tỉ lệ polieste chiếm trên dưới 2/3 khối lượng và hoàn toàn không có một dấu vết nào của nilon.

Do tính chất cách nhiệt cao polieste được dùng nhiều làm các mặt hàng mùa đông vừa ấm vừa dễ giặt. Polieste nguyên chất dùng làm băng chuyền, băng tải tráng cao su, vải cách điện

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Thị Bích, Phùng Tiến Đạt, Lê Viết Phùng, Phạm Văn Thường – *Hóa học Công nghệ và Môi trường*, NXB Giáo dục, 1999.
2. Trần Thị Bích, Phùng Tiến Đạt – *Hóa Kỹ thuật Đại cương*, T1, NXB Giáo dục, 1988.
3. Nguyễn Như Thịnh, Phan Sĩ Cát – *Hóa Kỹ thuật Đại cương*, NXB Công nhân Kỹ thuật, 1986.
4. Nguyễn Xuân Khôi - *Giáo trình Hóa Kỹ thuật Đại cương*, 2004.
5. Đỗ Bình - *Công nghệ axit Sunfuric*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2004.
6. Lê Thanh - *Bài giảng học phần Hoá học ứng dụng*- Khoa Hoá trường Đại học Sư phạm Huế.

# PHƯƠNG PHÁP SỐ TRONG CÔNG NGHỆ HÓA HỌC

Mã học phần: CH3454

TS. Nguyễn Đặng Bình Thành  
BM: Máy & TBCN Hóa chất

**Numerical Methods in Chemical Engineering** 1

## MỞ ĐẦU

- ◆ Phương pháp số được dùng để phân tích và giải gần đúng các bài toán với sai số nằm trong giới hạn cho phép.
- ◆ ...bởi vì hầu hết các bài toán khoa học kỹ thuật đều không có các lời giải chính xác.
- ◆ Phương pháp số thường được bắt đầu từ việc xây dựng mô hình, lựa chọn thuật toán, và đưa ra các đáp số gần đúng.

2

## MỞ ĐẦU

- ◆ Phương pháp số có vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực như: Thiên văn học, nông nghiệp, kiến trúc, ...
- ◆ Và tất nhiên rất quan trọng trong kỹ thuật.

3

## MỞ ĐẦU

- Phương pháp số trong Kỹ thuật hóa học:
- ◆ Mô tả bằng toán học các quá trình và thiết bị trong công nghệ hóa học.
  - ◆ Tính toán thiết kế các quá trình và thiết bị hoạt động trong lĩnh vực kỹ thuật hóa học.
  - ◆ Tính toán tối ưu hóa các điều kiện làm việc và kết cấu các thiết bị hóa chất.
  - ◆ Xác định các hằng số thực nghiệm bằng phương pháp hồi quy.
  - ◆ ...

4



## NỘI DUNG

- ◆ Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình.
- ◆ Chương 2. Phương pháp tính tích phân
- ◆ Chương 3. Phương trình và hệ phương trình vi phân
- ◆ Chương 4. Tối ưu hóa

5

## NỘI DUNG

### **Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình**

#### **1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng**

- 1.1.1 Giải hệ phương trình tuyến tính bằng phương pháp Gauss và phương pháp nghịch đảo ma trận
- 1.1.2 Ứng dụng để tính toán cân bằng vật chất của hệ thống CNHH

6

## NỘI DUNG

### **Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình**

#### **1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến**

- 1.2.1 Giải phương trình phi tuyến bằng phương pháp lặp đơn giản và phương pháp Newton-Raphson
- 1.2.2 Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp lặp đơn giản và phương pháp Newton-Raphson

#### **1.3 Ứng dụng**

7

## NỘI DUNG

### **Chương 2. Phương pháp tính tích phân**

#### **2.1 Tính tích phân xác định bằng phương pháp hình thang**

#### **2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson**

#### **2.3 Ứng dụng**

- 2.3.1 Tính toán tháp chưng luyện
- 2.3.2 Tính toán tháp hấp thụ

8

## NỘI DUNG

### **Chương 3. Phương trình và hệ phương trình vi phân**

- 3.1 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Euler**
- 3.2 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta**
- 3.3 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Euler**
- 3.4 Giải hệ phương trình phi phân bằng phương pháp Runge-Kutta**
- 3.5 Ứng dụng tính toán hệ phản ứng hóa học**

9

## NỘI DUNG

### **Chương 4. Tối ưu hóa**

- 4.1 Tìm cực trị hàm một biến: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient**
- 4.2 Tìm cực trị hàm nhiều biến: phương pháp gradient, phương pháp đơn hình**
- 4.3 Cực trị có ràng buộc: phương pháp hàm phạt**

10

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Sổ tay quá trình và công nghệ hóa chất T1, 2, NXB KHKT, 2004.
- [2] Nguyễn Bin. Các quá trình và thiết bị công nghệ hóa chất T1, 2, 3, NXB KHKT, 2001.
- [3] R. Perry. Chemical Engineers' Handbook, 7<sup>th</sup> Ed., Mc. Graw Hill, 2007.
- [4] K. Johnson. Numerical Methods in Chemistry, Mc. Graw Hill, 1978.
- [5] Nguyễn Minh Tuyển, Phạm Văn Thiêm. Kỹ thuật hệ thống trong CN Hóa học, T2, NXB KHKT, 2001.

11

## Ngôn ngữ lập trình

Có nhiều ngôn ngữ lập trình có thể ứng dụng để tính toán các quá trình công nghệ hóa học:

Matlab; C; C++; Visual Basic; Delphi; Pascal; ...

Các phần mềm ứng dụng khác trong công nghệ hóa học: Aspen Plus; gProms; ...

12

## Ngôn ngữ lập trình

Tìm hiểu bản chất của quá trình và các ứng dụng các thuật toán

Do đó: Pascal được sử dụng chính trong môn học này!

13

## Nhắc lại các kiến thức về lập trình Pascal

### ◆ Cấu trúc chương trình

```
Program ProgName;  
Uses UnitName1, UnitName2, UnitNameN;  
Label LabelName1, LabelName2, LabelNameN;  
Const Const1 = n, Const2 = m, ConstN = k;  
Type Type1 = AnyType;  
Var Var1, Var2, VarN : Type;  
Begin  
  
    { Các lệnh của chương trình }  
  
End.
```

14

## Nhắc lại các kiến thức về lập trình Pascal

```
Program ProgName, Tên chương trình  
Uses UnitName1, UnitName2, UnitNameN, Sử dụng các thư viện: CRT, GRAPH, Khai báo nhãn (khi dùng lệnh goto)  
Label LabelName1, LabelName2, LabelNameN, Khai báo các hằng số (một giá trị cụ thể)  
Const Const1 = n, Const2 = m, ConstN = k, Khai báo các kiểu dữ liệu đặc biệt như ma trận, ...  
Type Type1 = AnyType, Khai báo các biến số cùng với các kiểu tương ứng  
Var Var1, Var2, VarN : Type;  
Begin  
  
    Chương trình chính (Begin ...End.)  
  
    { Các lệnh của chương trình }  
  
End.
```

**Chú ý: Cần phải tuân thủ nghiêm ngặt trình tự!**

15

## Nhắc lại kiến thức về lập trình Pascal

### ◆ Khai báo theo kiểu

Số thực: "real"

```
Var  
    a,b,c: real;
```

Số nguyên: "integer"

```
Var  
    i,j,k,n: integer;
```

16

## Nhắc lại kiến thức về lập trình Pascal

### ◆ Khai báo theo kiểu

Mảng hay ma trận: "array"

Đối với kiểu này, trước hết phải khai báo kiểu trước!

Type

```
mx = array [1..50] of real;
```

```
ma = array [1..50, 1..100] of real;
```

Var

```
x: mx;
```

```
a: ma;
```

17

## Nhắc lại kiến thức về lập trình Pascal

### ◆ Khai báo theo kiểu

Mảng hay ma trận: "array"

Tuy nhiên cũng có thể khai báo trực tiếp

Var

```
x: array [1..50] of real;
```

```
a: array [1..50, 1..100] of real;
```

18

## Nhắc lại kiến thức về lập trình Pascal

### ◆ Các loại chương trình con

Dùng chương trình con khi cần thực hiện một đoạn chương trình lặp đi lặp lại nhiều lần.

Do đó: khi cần đến những đoạn chương trình như vậy thì chỉ cần gọi tên chương trình con đó.

Thuận lợi:

-Chương trình chính đơn giản

-Mức độ khái quát hóa chương trình cao

-Để kiểm tra lỗi cho toàn bộ chương trình

-Thuận lợi cho người sử dụng

19

## Nhắc lại kiến thức về lập trình Pascal

### ◆ Các loại chương trình con

Trong Pascal có hai loại chương trình con:

-Hàm (function)

Hàm chỉ trả lại một kiểu dữ liệu và một giá trị duy nhất

-Thủ tục (procedure)

Thủ tục có thể trả lại nhiều kiểu dữ liệu khác nhau và có thể trả lại nhiều giá trị

20

## Nhắc lại kiến thức về lập trình Pascal

### ◆ Các loại chương trình con

- Hàm (function)

Ví dụ:  
Fur  
Be  
Er

**Nhược điểm:**  
Khi tính toán cho nhiều biểu thức, ví dụ:  
 $y_1 = 2x^2 + 3x - 5$   
 $y_2 = 5x^3 - 2x - 6$   
**Cần phải dùng:**  
**2 chương trình con kiểu hàm**

**Khi gọi hàm**

`y := F(x1);`

21

## Nhắc lại kiến thức về lập trình Pascal

### ◆ Các loại chương trình con

- Thủ tục (procedure)

Ví dụ: xác định giá trị của 2 hàm số  $y_1 = 2x^2 + 3x - 5$ ;  
 $y_2 = 5x^3 - 2x - 6$ .

Procedure HAM;

Begin

`y1:=2*sqr(x) +`

`y1:=5*x*sqr(x)`

End;

**Khi gọi thủ tục:**

{Tính giá trị tại x:=x1}

`x:=x1;`

HAM;

{Có thể gán giá trị cho  $y_3, y_4$ }

`y3:=y1; y4:=y2;`

22

## Nhắc lại kiến thức về lập trình Pascal

### ◆ Các loại chương trình con

- Thủ tục (procedure) có tham trị và tham biến hình thức

Ví dụ:

Procedure HAM(x: real; Var y1,y2:real)

Begin

`y1:=2*sqr(x) +`

`y1:=5*x*sqr(x)`

End;

**Khi gọi thủ tục:**

{Tính giá trị tại x:=x1}

HAM(x1,y1,y2);

{Có thể gán giá trị cho  $y_3, y_4$ }

HAM(x1,y3,y4)

23

## Ví dụ áp dụng

### ◆ Ví dụ 1

Cho dãy số thực

a) Hãy tính tổng

b) Tìm giá trị nhỏ nhất

**Thuật toán?**

a) Tính tổng

`i:=0;S:=0;`

`i:=i + 1; S:=S + x[i];`

b) Tìm giá trị nhỏ nhất

`i:=1;`

`xmin:= một số rất lớn???`

Nếu `x[i] <= xmin` thì `xmin:=x[i];`

`i:=i+1;`

Hoặc cách khác???

24

```
DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
File Edit Search Run Compile Debug Tools Options Window Help
PRAXIS\1\BA11\PTMIN.PAS 1-[+]
Program Tong_PTmin;
USES CRT;
Var
x: array [1..10] of real;
i,N: integer;
xtong,Xmin:real;
Begin
CLBSCR;
write('nhap so cac so hang N=');Readln(N);
for i:= 1 to N do
Begin
Write('nhap X[',i,']=');
Readln(X[i]);
End;
Xtong:=0;
For i:= 1 to N do
Xtong:=X[i]+Xtong;
write('tong la',Xtong);readln;
Xmin:= 10000;
For i:=1 to N do
if (x[i]<=Xmin) then Xmin:= x[i];
24:40
F1 Help F2 Save F3 Open Alt+F9 Compile F9 Make Alt+F10 Local menu 25
```

```
DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
File Edit Search Run Compile Debug Tools Options Window Help
PRAXIS\1\BA11\PTMIN.PAS 1-[+]
Write('so hang be nhat la=',xmin);readln;
end.
-
24:40
F1 Help F2 Save F3 Open Alt+F9 Compile F9 Make Alt+F10 Local menu 26
```

```
DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
nhap so cac so hang N=5
nhap X[1]=10
nhap X[2]=8
nhap X[3]=100
nhap X[4]=980
nhap X[5]=700
```

```
DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
nhap so cac so hang N=5
nhap X[1]=10
nhap X[2]=8
nhap X[3]=100
nhap X[4]=980
nhap X[5]=700
tong la 1.7980000000E+03
so hang be nhat la= 8.000000000E+00
```

**Có cần chương trình con???**

### Ví dụ áp dụng

◆ Ví dụ 2  
Cho dãy số thực  $x_i$   
 $y_i = 2x_i^2 + 3x_i - 7$

- Hãy tính tổng
- Tìm giá trị nhỏ nhất

**Thuật toán?**

- Tính tổng  
 $i:=0; S:=0;$   
 $i:=i + 1; y[i]:=...;$   
 $S:=S + y[i];$
- Tìm giá trị nhỏ nhất  
 $i:=1;$   
 $ymin:=$  một số rất lớn???  
 Nếu  $y[i] \leq ymin$  thì  $ymin:=x[i];$   
 $i:=i+1;$   
 Hoặc cách khác???

29

```

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
File Edit Search Run Compile Debug Tools Options Window Help
[.] NONAME01.PAS 3-[1]
Program Tong_Y;
uses crt;
var
  i,n:integer;
  S,ymin:real;
  x: array [1..50] of real;
Function F(var x:real):real;
Begin
  F:=2*sqr(x)+3*x-7;
End;
Begin
  clrscr;
  write ('Nhap so cac so hang n = ');readln(n);
  for i:=1 to n do
  begin
    write ('x[' ,i ,'] = ');readln(x[i]);
  end;
  s:=0.0;
  for i:=1 to n do
  s:=s+F(x[i]);
  12:4
F1 Help F2 Save F3 Open Alt+F9 Compile F9 Make Alt+F10 Local menu 30
  
```

```

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
File Edit Search Run Compile Debug Tools Options Window Help
[.] NONAME01.PAS 3-[1]
writeln ('Tong S = ',s:8:4);
readln;
ymin:=1e15;
for i:=1 to n do
if F(x[i])<=ymin then
ymin:=F(x[i]);
write ('Ymin = ',ymin:8:4);
readln
End.
12:4
F1 Help F2 Save F3 Open Alt+F9 Compile F9 Make Alt+F10 Local menu 31
  
```

```

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
Nhap so cac so hang n =5
x[1] =10
x[2] =8
x[3] =25
x[4] =98
x[5] =72_
  
```

```

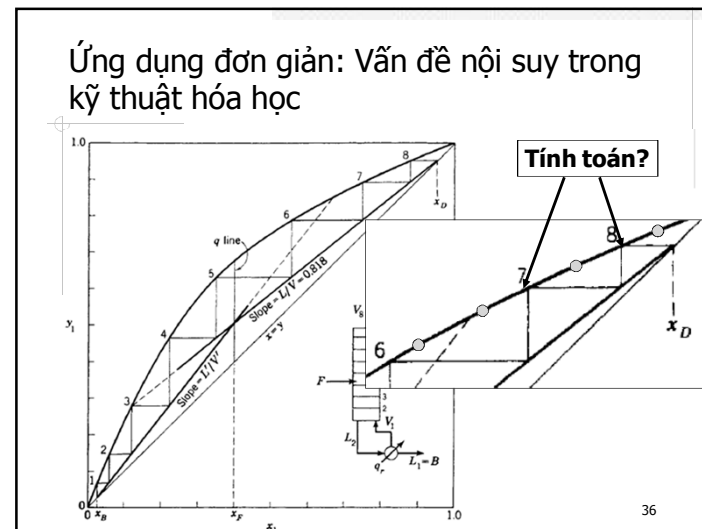
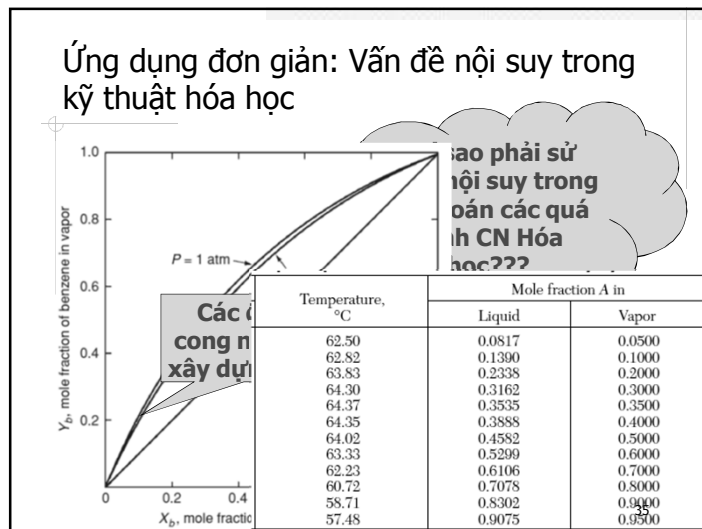
DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
Nhap so cac so hang n =5
x[1] =10
x[2] =8
x[3] =25
x[4] =98
x[5] =72
Tong S =31758.0000
Ymin = 145.0000

```

### Bài tập!!!

- 1) Thực hiện lại ví dụ 1 và ví dụ 2 bằng chương trình Pascal
- 2) Cho dãy số thực tăng dần  $x_1, x_2, \dots, x_n$  và một số thực  $x_s$ .  
Hãy xác định vị trí của  $x_s$  trong dãy số trên, biết  $x_1 < x_s < x_n$

34

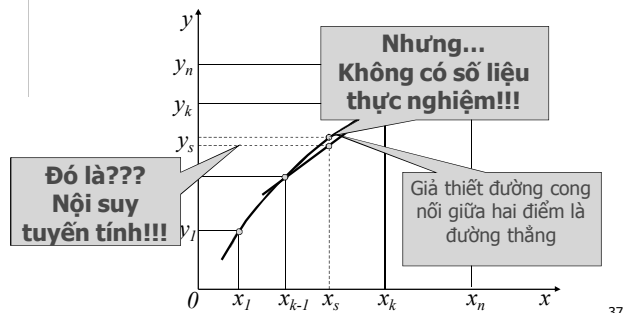


36



## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

Các thuật toán nội suy: **Tuyến tính**, Lagrange, Newton, ...



37

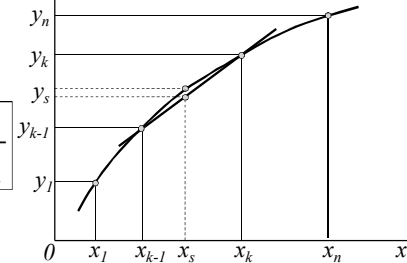
## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

**Nội suy tuyến tính**

Phương trình đường thẳng đi qua hai điểm  $(x_{k-1}, y_{k-1})$  và  $(x_k, y_k)$ :

$$\frac{x - x_{k-1}}{x_k - x_{k-1}} = \frac{y - y_{k-1}}{y_k - y_{k-1}}$$

$$y_s = y_{k-1} + \frac{y_k - y_{k-1}}{x_k - x_{k-1}}(x_s - x_{k-1})$$



38

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

**Nội suy tuyến tính**

Thuật toán:

- Chỉ ra khoảng  $(x_{k-1}, x_k)$  chứa giá trị  $x_s \rightarrow$  giá trị của  $k$
- Đưa giá trị của  $k$  tìm được vào biểu thức nội suy tuyến tính

$$y_s = y_{k-1} + \frac{y_k - y_{k-1}}{x_k - x_{k-1}}(x_s - x_{k-1})$$

39

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

**Nội suy tuyến tính**

```
Procedure NOSUY (xs:real; VAR ys:real; Y, X:mX);
```

```
Begin
```

```
  k:=0;
```

```
  {so sánh xs với các giá trị x1, ..., xn}
```

```
  {Số vòng lặp sẽ là không xác định!!!?}
```

```
  {Sử dụng cấu trúc:}
```

```
  {Repeat ... Until hoặc While ... End}
```

```
Repeat
```

```
  k:=k+1;
```

```
Until xs < x[k];
```

40

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Nội suy tuyến tính

```

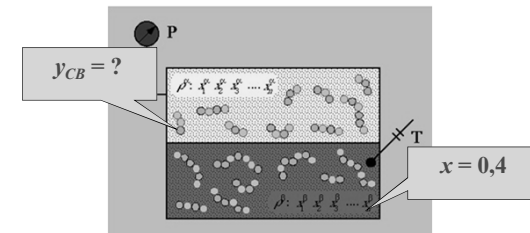
Procedure NOSUY (xs:real;VAR ys:real;Y,X:mX);
Begin
  k:=0;
  Repeat
    k:=k+1;
  Until xs < x[k];
  {Ra khỏi vòng lặp trên đã tìm được giá trị k}
  ys:=y[k-1]+(y[k]-y[k-1])*(xs-x[k-1])
    /(x[k]-x[k-1]);
End;
    
```

41

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 1:

Cho hỗn hợp lỏng Benzene – Toluene, biết hàm lượng Benzene trong pha lỏng  $x = 0,4$  (phần mol). Hãy xác định hàm lượng Benzene trong pha hơi ở trạng thái cân bằng.



42

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 1:

Dữ liệu thực nghiệm về cân bằng pha:

| x  | y    | T     | x   | y    | T    |
|----|------|-------|-----|------|------|
| 0  | 0    | 110,6 | 50  | 71,2 | 92,1 |
| 5  | 11,8 | 108,3 | 60  | 79   | 89,4 |
| 10 | 21,4 | 106,1 | 70  | 85,4 | 86,8 |
| 20 | 38   | 102,2 | 80  | 91   | 84,4 |
| 30 | 51,1 | 98,6  | 90  | 95,9 | 82,3 |
| 40 | 61,9 | 95,2  | 100 | 100  | 80,2 |

43

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 1:

```

Program CB1;
uses crt;
type
  mX=array [1..50] of real;
var
  X,Y:mX;
  xs,ys:real;
  n,i,j,k:integer;
Procedure NOSUY (xs:real;VAR ys:real;Y,X:mX);
Begin
    
```

44

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 1:

```
Procedure NOSUY(xs:real;VAR ys:real;Y,X:mX);
Begin
  k:=0;
  Repeat
    k:=k+1;
  Until xs<x[k];
  ys:=y[k-1]+ (y[k]-y[k-1])*(xs-x[k-1])
  / (x[k]-x[k-1]);
End;
{Chương trình chính}
```

45

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 1:

```
{Chương trình chính}
BEGIN
  clrscr;
  writeln ('Nhập số điểm thực nghiệm n = ');
  readln (n);
  {Nhập các số liệu của pha lỏng x[i]}
  For i:=1 to n do
    Begin
      writeln ('x[',i,' ] =');readln (x[i]);
    End;
```

46

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 1:

```
{Chương trình chính}
BEGIN
  ...
  {Nhập các số liệu của pha hơi ở TTCB y[i]}
  For i:=1 to n do
    Begin
      writeln ('y[',i,' ] =');readln (y[i]);
    End;
  {Tìm hàm lượng pha hơi cân bằng với xs=0.4}
```

47

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 1:

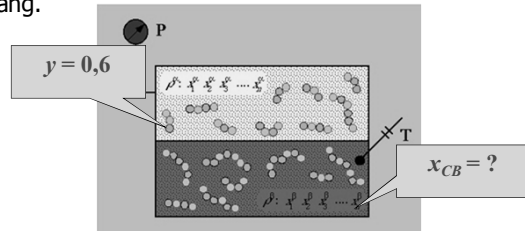
```
{Chương trình chính}
BEGIN
  ...
  {Tìm hàm lượng pha hơi cân bằng với xs=0.4}
  writeln ('Nhập giá trị xs =');readln(xs);
  NOISUY (xs,ys,Y,X);
  {Hiển thị kết quả}
  writeln ('Ham lượng y cân bằng, yCB =',ys);
  readln;
END.
```

48

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 2:

Cho hỗn hợp lỏng Benzene – Toluene, biết hàm lượng Benzene trong pha khí (hơi)  $y = 0,6$  (phần mol). Hãy xác định hàm lượng Benzene trong pha lỏng ở trạng thái cân bằng.



49

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 2:

Dữ liệu thực nghiệm về cân bằng pha:

| x  | y    | T     | x   | y    | T    |
|----|------|-------|-----|------|------|
| 0  | 0    | 110,6 | 50  | 71,2 | 92,1 |
| 5  | 11,8 | 108,3 | 60  | 79   | 89,4 |
| 10 | 21,4 | 106,1 | 70  | 85,4 | 86,8 |
| 20 | 38   | 102,2 | 80  | 91   | 84,4 |
| 30 | 51,1 | 98,6  | 90  | 95,9 | 82,3 |
| 40 | 61,9 | 95,2  | 100 | 100  | 80,2 |

50

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 2:

```

Program CB2;
uses crt;
type
  mX=array [1..50] of real;
var
  X,Y:mX;
  xs,ys:real;
  n,i,j,k:integer;
Procedure NOSUY(xs:real;VAR ys:real;Y,X:mX);
Begin

```

51

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 2:

```

Procedure NOSUY(xs:real;VAR ys:real;Y,X:mX);
Begin
  k:=0;
  Repeat
    k:=k+1;
  Until xs<x[k];
  ys:=y[k-1]+ (y[k]-y[k-1])*(xs-x[k-1])
    / (x[k]-x[k-1]);
End;
{Chương trình chính}

```

52

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 2:

```
{Chương trình chính}
BEGIN
  clrscr;
  writeln ('Nhập số điểm thực nghiệm n = ');
  readln (n);
  {Nhập các số liệu của pha lỏng x[i]}
  For i:=1 to n do
    Begin
      writeln ('x['',i,''] = ');readln (x[i]);
    End;
```

53

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 2:

```
{Chương trình chính}
BEGIN
  ...
  {Nhập các số liệu của pha hơi ở TCB y[i]}
  For i:=1 to n do
    Begin
      writeln ('y['',i,''] = ');readln (y[i]);
    End;
  {Tìm hàm lượng pha hơi cân bằng với xs=0.4}
```

54

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 2:

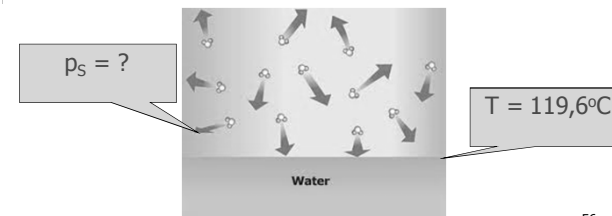
```
{Chương trình chính}
BEGIN
  ...
  {Tìm hàm lượng pha lỏng cân bằng với ys=0.6}
  writeln ('Nhập giá trị ys = ');readln(ys);
  NOISUY (ys,xs,X,Y);
  {Hiển thị kết quả}
  writeln ('Hàm lượng x cân bằng, yCB =',xs);
  readln;
END.
```

55

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 3:

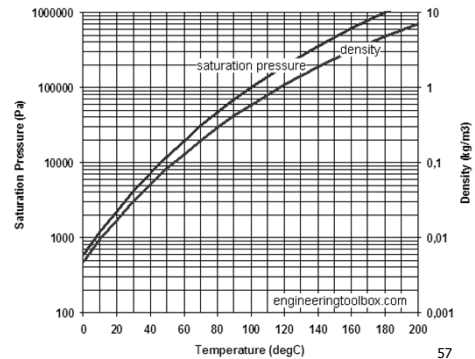
Cho hệ hơi nước bão hòa, biết nhiệt độ của hệ là  $T = 119,6^\circ\text{C}$ . Hãy xác định áp suất hơi bão hòa  $p_s$  của hệ?



56

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 3:



## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 3:

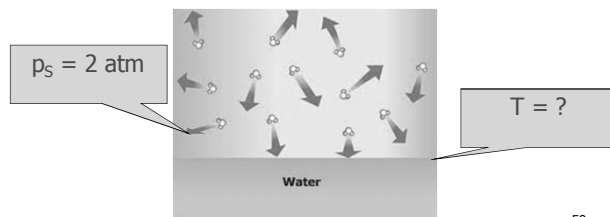
```
{Chương trình chính}
BEGIN
...
{Tìm áp suất hơi bão hòa tại ts=119.6}
writeln ('Nhập giá trị ts =');readln(ts);
NOISUY (ts,ps,P,T);
{Hiển thị kết quả}
writeln ('Áp suất hơi bão hòa, ps =',ps);
readln;
END.
```

58

## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 4:

Cho hệ hơi nước bão hòa, biết áp suất hơi bão hòa của hệ là  $p_s = 2 \text{ atm}$ . Hãy xác định nhiệt độ của hệ?



59

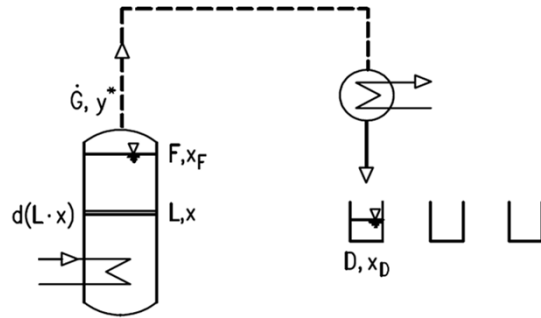
## Ứng dụng đơn giản: Vấn đề nội suy trong kỹ thuật hóa học

### Ví dụ 4:

```
{Chương trình chính}
BEGIN
...
{Tìm nhiệt độ của hệ tại ps=2.0}
writeln ('Nhập giá trị ps =');readln(ps);
NOISUY (ps,ts,T,P);
{Hiển thị kết quả}
writeln ('Nhiệt độ của hệ, ts =',ts);
readln;
END.
```

60

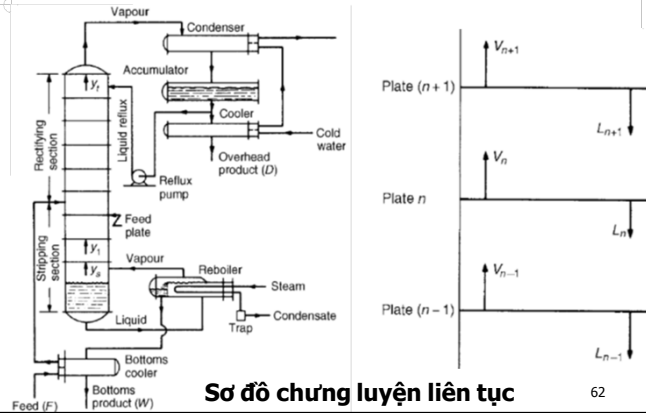
Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyên



Sơ đồ chưng đơn giản

61

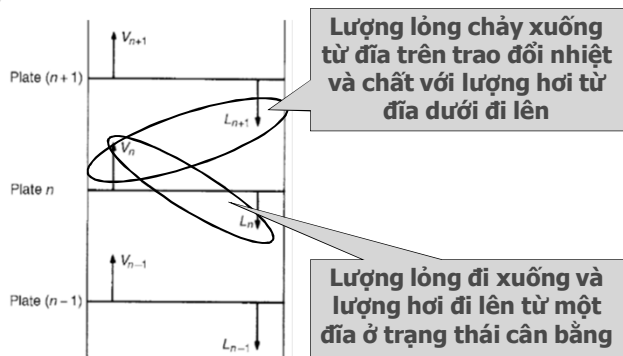
Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyên



Sơ đồ chưng luyên liên tục

62

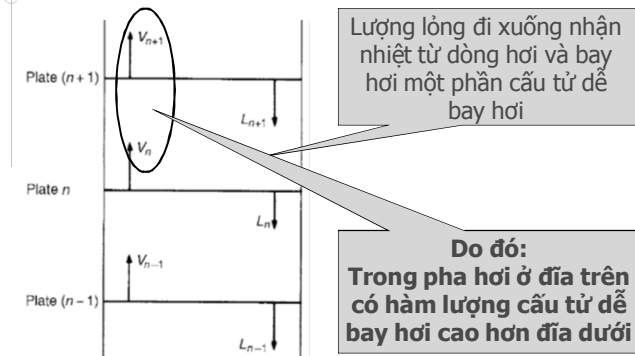
Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyên



Truyền nhiệt và chuyển khối

63

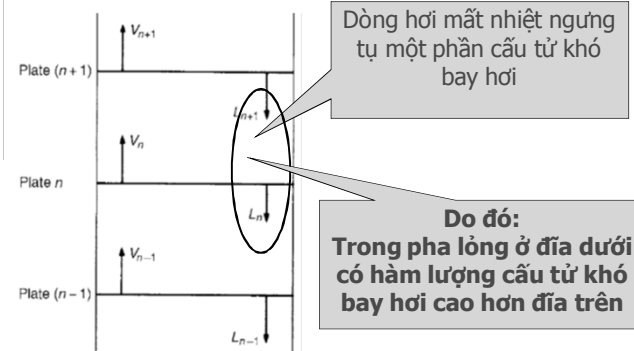
Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyên



Truyền nhiệt và chuyển khối trên từng đĩa

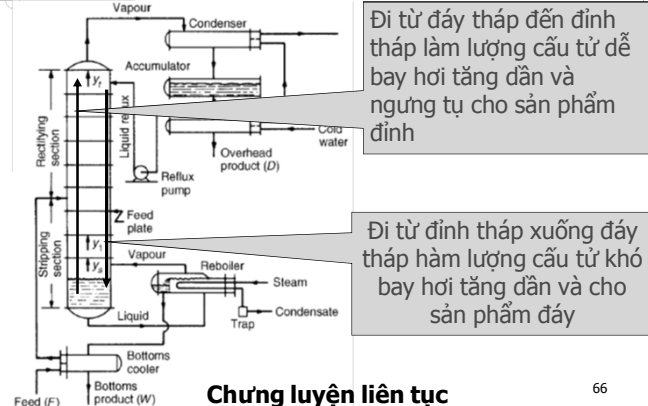
64

Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện



Truyền nhiệt và chuyển khối trên từng đĩa 65

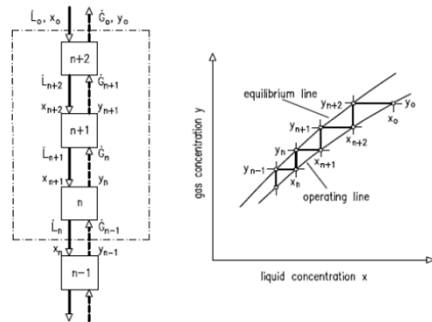
Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện



Chưng luyện liên tục 66

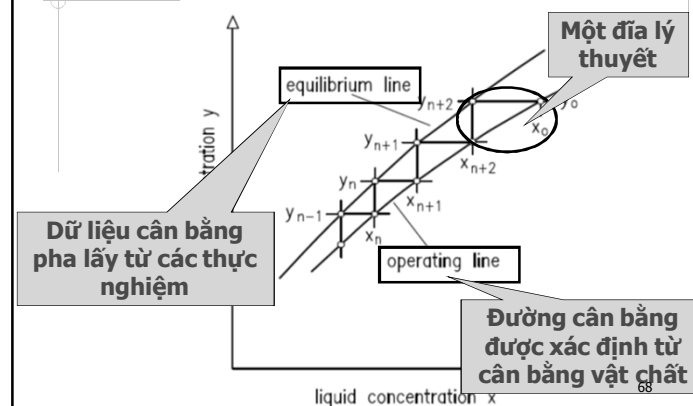
Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

Xác định số đĩa lý thuyết bằng phương pháp đồ thị (Phương pháp McCabe-Thiele)



67

Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện



68



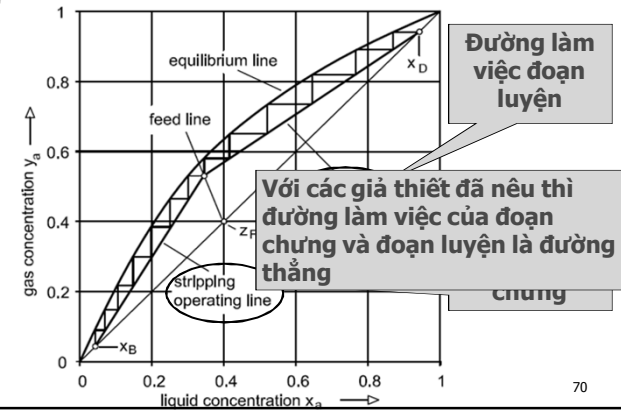
### Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

#### Các giả thiết:

- 1- Ẩn nhiệt hóa hơi của hai cấu tử bằng nhau và là hằng số.
- 2- Nhiệt lượng làm thay đổi nhiệt độ các cấu tử trong tháp là rất nhỏ so với ẩn nhiệt hóa hơi
- 3- Hỗn hợp lỏng hai cấu tử là hỗn hợp lý tưởng
- 4- Không có sự trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh
- 5- Áp suất làm việc là hằng số tại mọi điểm trong tháp
- 6- Hỗn hợp dòng vào ở trạng thái bão hòa

69

### Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện



70

### Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

#### Phương trình đường làm việc

Đoạn luyện:

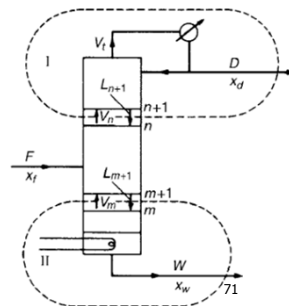
$$y_L = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_D}{R+1}$$

Đoạn chưng:

$$y_C = \frac{R + \frac{F}{P}}{R+1}x + \frac{1 - \frac{F}{P}}{R+1}x_w$$

F, P, W: mol/h hoặc kmol/h

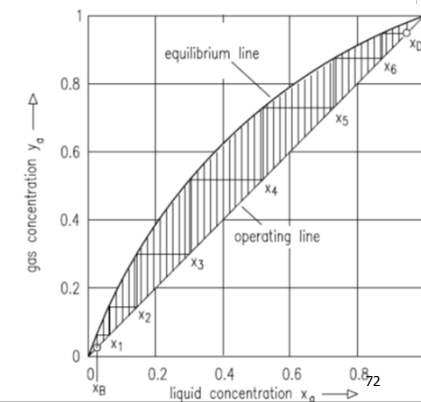
R: Chỉ số hồi lưu (-)



### Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

#### Chỉ số hồi lưu:

Hồi lưu hoàn toàn  
(R<sub>max</sub>)

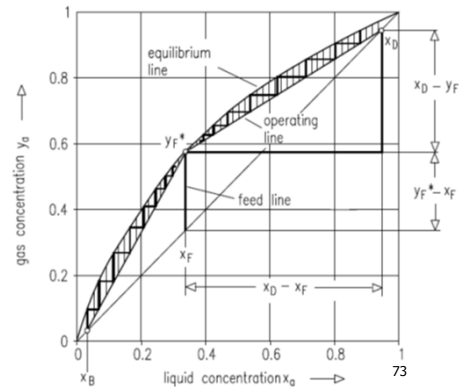


Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

**Chỉ số hồi lưu:**

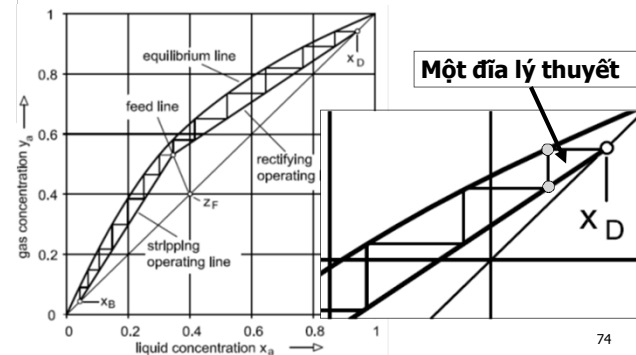
Hồi lưu nhỏ nhất

( $R_{min}$ )



Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

**Xác định số đĩa lý thuyết bằng phương pháp số**



Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

**Xác định số đĩa lý thuyết bằng phương pháp số**

**Thuật toán?**

$y_s = x_p$

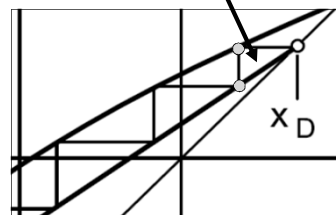
Nội suy tìm  $x_s$

Tìm  $y_s$  qua phương trình đường làm việc

Lặp lại cho tới khi

$x_s \leq x_f$

**Một đĩa lý thuyết**



**Chú ý:** Đối với đoạn luyen tính từ  $x_p$

75

Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

**Xác định số đĩa lý thuyết bằng phương pháp số**

**Thuật toán?**

Tìm  $y_f$  qua đường làm việc

$y_s = y_f$

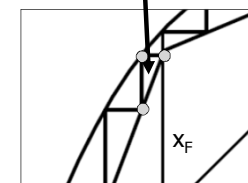
**Nội suy tìm  $x_s$**

**Tìm  $y_s$  qua đường làm việc**

Lặp lại cho tới khi

$x_s \leq x_w$

**Một đĩa lý thuyết**



**Chú ý:** Đối với đoạn luyen tính từ  $x_f$

76

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Chương trình (Đoạn luyện)

```
...
ys:=xp;
NLTL:=0;
Repeat
  NOISUY(ys,xs,X,Y);
  ys:=DLVL(xs);
  NLTL:=NLTL+1;
Until xs <= xf;
...
```

77

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Chương trình (Đoạn chưng)

```
...
yf:=DLVC(xf);
ys:=yf;
NLTC:=0;
Repeat
  NOISUY(ys,xs,X,Y);
  ys:=DLVC(xs);
  NLTC:=NLTC+1;
Until xs <= xw;
...
```

78

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Chương trình

```
Program chungluyen_1;
uses crt;
type
  mX = array [1..50] of real;
var
  X,Y:mX;
  F,P,W,xF,xP,xW,R:real;
  NLT,NLTC,NLTL,n,i,k:integer;
{Các chương trình con}
```

79

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Chương trình

```
Program chungluyen_1;
...
{Các chương trình con}
Procedure NOSUY(xs:real;VAR ys:real;Y,X:mX);
Begin
  k:=0;
  Repeat
    k:=k+1;
  Until xs<x[k];
  ys:=y[k-1]+ (y[k]-y[k-1])*(xs-x[k-1])
    / (x[k]-x[k-1]);
End;
```

80

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Chương trình

```
Program chungluyen_1;
...
{Các chương trình con}
Function DLVL(xs:real):real;
Begin
    DLVL:=R/(R+1)*xs+xP/(R+1);
End;
Function DLVC(xs:real):real;
Begin
    DLVC:=(R+F/P)*xs/(R+1)+(1-F/P)/(R+1)*xW;
End;
```

81

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Chương trình

```
Program chungluyen_1;
...
{Chương trình chính}
BEGIN
    clrscr;
    {số liệu đầu}
    write ('Nhập số điểm thực nghiệm n = ');
    readln(n);
    {Nhập các giá trị thực nghiệm}
```

82

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Chương trình

```
Program chungluyen_1;
...
BEGIN
...
{Nhập các giá trị thực nghiệm}
For i:=1 to n do
Begin
    write ('X[' ,i, ' ] = ');readln(x[i]);
End;
```

83

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Chương trình

```
Program chungluyen_1;
...
BEGIN
...
{Nhập các giá trị thực nghiệm}
For i:=1 to n do
Begin
    write ('Y[' ,i, ' ] = ');readln(Y[i]);
End;
```

84

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyên

### Chương trình

Program chungluyen\_1;

...

BEGIN

...

{Nhập các số liệu yêu cầu}

write ('Nhập F = ');readln(F);

write ('Nhập xF = ');readln(xF);

write ('Nhập xP = ');readln(xP);

write ('Nhập xW = ');readln(xF);

write ('Nhập R = ');readln(R);

85

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyên

### Chương trình

Program chungluyen\_1;

...

BEGIN

...

{Tính toán số đĩa lý thuyết đoạn luyên}

ys:=xP;

NLTL:=0;

Repeat

NOISUY(ys,xs,X,Y);

ys:=DLVL(xs);

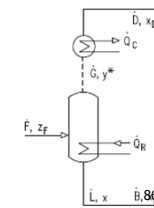
NLTL:=NLTL+1;

Until xs <= xF;

Cần có cân bằng chất cho toàn tháp:

$$P := F * (xP - xF) / (xP - xW);$$

$$W := F - P;$$



## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyên

### Chương trình

Program chungluyen\_1;

...

BEGIN

...

{Tính toán số đĩa lý thuyết đoạn chung}

yf:=DLVC(xf);

ys:=yf;

NLTC:=0;

Repeat

NOISUY(ys,xs,X,Y);

ys:=DLVC(xs);

NLTC:=NLTC+1;

Until xs <= xw;

87

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyên

### Chương trình

Program chungluyen\_1;

...

BEGIN

...

{Hiện thị kết quả}

writeln ('NLTL = ',NLTL);

writeln ('NLTC = ',NLTC);

{Xác định số đĩa lý thuyết cho toàn tháp}

NLT = NLTL + NLTC;

writeln ('NLT = ',NLT);

readln;

END.

88

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Chương trình

Trong một số chương trình việc xác định số đĩa lý thuyết cần phải lặp đi lặp lại nhiều lần.

### Do đó:

Nên xây dựng chương trình con xác định số đĩa lý thuyết.

89

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Chương trình

```

Procedure DiaLT(R:real; var NLT:integer);
Begin
  {Xác định số đĩa lý thuyết đoạn luyện}
  ...
  {Xác định số đĩa lý thuyết đoạn chung}
  ...
  NLT:= NLT+NLTC;
End;
    
```

90

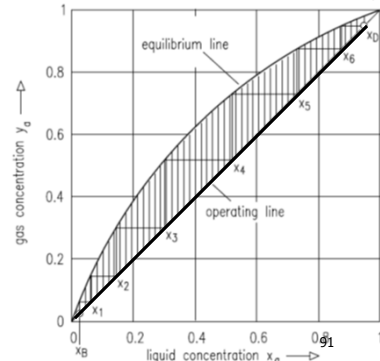
## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Phương pháp xác định chỉ số hồi lưu thích hợp

Phương trình đường làm việc đoạn luyện

$$y_L = \frac{R}{R+1} x + \frac{x_P}{R+1}$$

Điều gì xảy ra khi  $R \rightarrow \infty$ ?

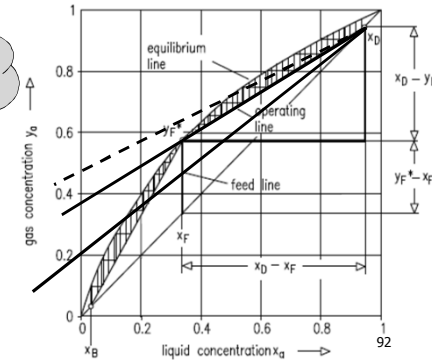


## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Phương pháp xác định chỉ số hồi lưu thích hợp

Và khi nào thì  $R \rightarrow \min$ ?

$$R_{\min} = \frac{x_P - y_F^*}{y_F^* - x_F}$$



## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Phương pháp xác định chỉ số hồi lưu thích hợp

The reduction in the required number of plates as  $R$  is increased beyond  $R_m$  will tend to reduce the cost of the column. For a column separating a benzene-toluene mixture, for example, where  $x_f = 0.79$ ,  $x_d = 0.99$  and  $x_w = 0.01$ , the numbers of theoretical plates as given by the McCabe-Thiele method for various values of  $R$  are given as follows. The minimum reflux ratio for this case is 0.81.

|                  |          |     |     |     |     |
|------------------|----------|-----|-----|-----|-----|
| Reflux ratio $R$ | 0.81     | 0.9 | 1.0 | 1.1 | 1.2 |
| Number of plates | $\infty$ | 25  | 22  | 19  | 18  |

Source: Richardson & Coulson. Chemical Engineering, vol.2 93

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Phương pháp xác định chỉ số hồi lưu thích hợp

|                  |          |     |     |     |     |
|------------------|----------|-----|-----|-----|-----|
| Reflux ratio $R$ | 0.81     | 0.9 | 1.0 | 1.1 | 1.2 |
| Number of plates | $\infty$ | 25  | 22  | 19  | 18  |

Thus, an increase in  $R$ , at values near  $R_m$ , gives a marked reduction in the number of plates, although at higher values of  $R$ , further increases have little effect on the number of plates. Increasing the reflux ratio from  $R_m$  therefore affects the capital and operating costs of a column as follows:

- The operating costs rise and are approximately proportional to  $(R + 1)$ .
- The capital cost initially falls since the number of plates falls off rapidly at this stage.
- The capital cost rises at high values of  $R$ , since there is then only a very small reduction in the number of plates, although the diameter, and hence the area, continually increases because the vapour load becomes greater. The associated condenser and reboiler will also be larger and hence more expensive.

Source: Richardson & Coulson. Chemical Engineering, vol.2 94

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Phương pháp xác định chỉ số hồi lưu thích hợp

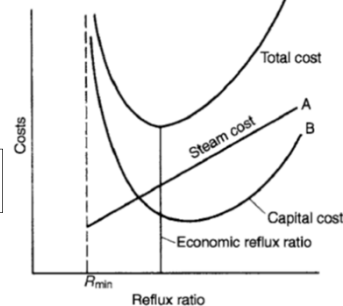
Vậy:  
Xác định  $R$  thích hợp thế nào?

Mối quan hệ thể tích tháp,  $N_{LT}$  và  $R$ :  
 $V \propto N_{LT} (R + 1)$

Tuy nhiên có thể lấy:

$$V = N_{LT} (R + 1)$$

Source: Richardson & Coulson. Chemical Engineering, vol.2 95



## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Phương pháp xác định chỉ số hồi lưu thích hợp

#### Thuật toán?

Xác định  $R_{\min}$ :  $R_{\min} = \frac{x_P - y_F^*}{y_F^* - x_F}$  ← NOISUY ( $x_F, y_{FCB}, Y, X$ )

Cho  $R$  tăng dần:  $R = R_{\min} + \Delta R$

Xác định NLT với  $R$  đã biết ← DiaLT ( $R, NLT$ )

Xác định  $V$ :  $V = N_{LT} (R + 1)$

Tìm giá trị nhỏ nhất của  $V$

Trong khoảng  $(R_{\min} - 5R_{\min})$

⇒ NLT và  $R_{\text{eff}}$

Lặp lại nhiều lần

96

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Phương pháp xác định chỉ số hồi lưu thích hợp Chương trình

```

...
NOISUY (xF, yFCB, Y, X) ;
Rmin:=(xP-yFCB) / (yFCB-xF) ;
deltaR:=0.05;
R:=Rmin;
P:=F*(xF-xW) / (xP-xW) ;
W:=F-P; Vmin:=1e15;
Repeat
  R:=R+deltaR;
  DiaLT (R, NLT) ;
  V:=NLT*(R+1) ;

```

97

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Phương pháp xác định chỉ số hồi lưu thích hợp Chương trình

```

...
Repeat
  R:=R+deltaR;
  DiaLT (R, NLT) ;
  V:=NLT*(R+1) ;
  if V<=Vmin then
    Begin
      Vmin:=V;
      Ref:=R;
      NLTeff:=NLT;
    End;
  Until R>=5*Rmin;

```

98

## Ứng dụng nội suy trong tính toán số đĩa lý thuyết và chiều cao tháp chưng luyện

### Bài tập

1. Cho hỗn hợp Benzen – Toluên biết

$$F = 300 \text{ kmol/h}; x_F = 0.79$$

Xác định số đĩa lý thuyết của tháp để có được:

$$x_P = 0.99; x_W = 0.01 \text{ tại các giá trị của } R:$$

|                  |          |     |     |     |     |
|------------------|----------|-----|-----|-----|-----|
| Reflux ratio $R$ | 0.81     | 0.9 | 1.0 | 1.1 | 1.2 |
| Number of plates | $\infty$ | 25  | 22  | 19  | 18  |

2. Xác định chỉ số hồi lưu thích hợp  $R_{\text{eff}}$  và số đĩa lý thuyết tương ứng cho quá trình chưng luyện trên.

99

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Hệ phương trình tuyến tính

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \dots \dots \dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n = b_n \end{cases}$$

100



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

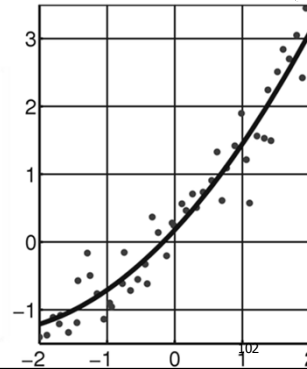
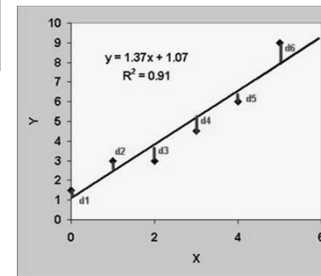
**Dạng rút gọn (dạng vector):**  $[A] [x] = [b]$

$$[A] = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix} \quad [b] = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_n \end{bmatrix} \quad [x] = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_n \end{bmatrix}$$

101

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Là phương pháp khử dần các ẩn để đưa hệ phương trình đã cho về dạng tam giác trên rồi giải hệ này từ dưới lên

→ không phải tính định thức

103

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n = b_n \end{cases} \rightarrow \begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \dots \\ a_{nn}x_n = b_n \end{cases}$$

$$\rightarrow \begin{cases} x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \dots \\ x_n = b_n \end{cases}$$

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss Các bước thực hiện:

1. Quá trình xuôi
2. Quá trình ngược

$$x_n = b_n/a_{nn} \text{ hoặc } (x_n = b_n)$$

$$x_i = (b_i - (\sum_{j=i+1}^n a_{ij}x_j)) / a_{ii}$$

$$\text{hoặc } (b_i - (\sum_{j=i+1}^n a_{ij}x_j)), \quad i = n-1, n-2, \dots, 1.$$

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n = b_n \end{cases}$$

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \dots \\ a_{nn}x_n = b_n \end{cases}$$

106

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

1. Quá trình xuôi

**Bước 0:** Dùng pt đầu tiên để khử  $x_1$  trong  $n-1$  pt còn lại.

Để khử  $x_1$  ở hàng thứ  $k$  ( $k = 2, 3, \dots, n$ )

→ tính lại các hệ số  $a_{k,j}$  ở hàng thứ  $k$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ):

$$a_{k,j} = a_{k,j} - a_{1,j} * a_{k,1} / a_{1,1}$$

→ và tính lại hệ số  $b_k$  ở hàng thứ  $k$ :

$$b_k = b_k - b_1 * a_{k,1} / a_{1,1}$$

106

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

1. Quá trình xuôi

**Bước 1:** Dùng pt thứ 2 để khử  $x_2$  trong  $n-2$  pt còn lại phía sau.

Để khử  $x_2$  ở hàng thứ  $k$  ( $k = 3, 4, \dots, n$ )

→ tính lại các hệ số  $a_{k,j}$  ở hàng thứ  $k$  ( $j = 2, 3, \dots, n$ ):

$$a_{k,j} = a_{k,j} - a_{2,j} * a_{k,2} / a_{2,2}$$

→ và tính lại hệ số  $b_k$  ở hàng thứ  $k$ :

$$b_k = b_k - b_2 * a_{k,2} / a_{2,2}$$

107

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

1. Quá trình xuôi

**Bước i:** Dùng pt thứ  $i$  để khử  $x_i$  trong  $(n-i)$  pt còn lại phía sau.

Để khử  $x_i$  ở hàng thứ  $k$  ( $k = i+1, i+2, \dots, n$ )

→ tính lại các hệ số  $a_{k,j}$  ở hàng thứ  $k$  ( $j = i, i+1, \dots, n$ ):

$$a_{k,j} = a_{k,j} - a_{i,j} * a_{k,i} / a_{i,i}$$

→ và tính lại hệ số  $b_k$  ở hàng thứ  $k$ :

$$b_k = b_k - b_i * a_{k,i} / a_{i,i}$$

108

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

1. Quá trình xuôi

**Bước n-1:** Dùng pt thứ i để khử  $x_{n-1}$  trong pt thứ n.

Để khử  $x_{n-1}$  ở hàng thứ n

→ tính lại các hệ số  $a_{n,j}$  ở hàng thứ n ( $j = n-1, n$ ):

$$a_{n,j} = a_{n,j} - a_{n-1,j} * a_{n,n-1} / a_{n-1,n-1}$$

→ và tính lại hệ số  $b_n$  ở hàng thứ n:

$$b_n = b_n - b_{n-1} * a_{n,n-1} / a_{n-1,n-1}$$

109

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

1. Quá trình xuôi: Sau khi khử hệ phương trình có dạng

**Dạng 1:** Nếu tại các bước (bước i) không chia cho hệ số  $a_{i,i}$  trước khi thực hiện quá trình khử.

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \dots \\ a_{nn}x_n = b_n \end{cases}$$

110

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

1. Quá trình xuôi: Sau khi khử hệ phương trình có dạng

**Dạng 2:** Nếu tại các bước (bước i) chia cho hệ số  $a_{i,i}$  trước khi thực hiện quá trình khử.

$$\begin{cases} x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \dots \\ x_n = b_n \end{cases}$$

111

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

2. Quá trình ngược

Xuất phát từ pt thứ n ở các hệ pt dạng 1 hoặc dạng 2 lần lượt xác định được các giá trị  $x_i$  thông qua các biểu thức:

$$x_n = b_n / a_{nn} \text{ hoặc } (x_n = b_n)$$

...

$$x_i = (b_i - (\sum_{j=i+1}^n a_{ij}x_j)) / a_{ii} \text{ hoặc } (b_i - (\sum_{j=i+1}^n a_{ij}x_j)), \quad i = n-1, n-2, \dots, 1$$

112

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Ví dụ

$$\begin{cases} 2x_1 + 3x_2 + x_3 = 11 \\ -x_1 + 2x_2 - x_3 = 0 \\ 3x_1 + 2x_3 = 9 \end{cases} \quad \begin{cases} h1=h3 \\ h2=h2 \\ h3=h1 \end{cases} \quad \begin{cases} 3x_1 + 2x_3 = 9 \\ -x_1 + 2x_2 - x_3 = 0 \\ 2x_1 + 3x_2 + x_3 = 11 \end{cases}$$

113

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Ví dụ

**Bước 0:** Dùng pt đầu tiên để khử  $x_1$  trong 2 pt còn lại.

Để khử  $x_1$  ở hàng thứ  $k$  ( $k = 2, 3$ )

các hệ số  $a_{k,j}$  ở hàng thứ  $k$  ( $j = 1, 2, 3$ ):  $a_{k,j} = a_{k,j} - a_{1,j} \cdot a_{k,1} / a_{1,1}$

hệ số  $b_k$  ở hàng thứ  $k$ :  $b_k = b_k - b_1 \cdot a_{k,1} / a_{1,1}$

$$\begin{cases} 3x_1 + 2x_3 = 9 \\ -x_1 + 2x_2 - x_3 = 0 \\ 2x_1 + 3x_2 + x_3 = 11 \end{cases} \quad \begin{cases} h1=h1 \\ h2=h2+h1/3 \\ h3=h3-2*h1/3 \end{cases} \quad \begin{cases} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ 2x_2 - x_3/3 = 3 \\ 3x_2 - x_3/3 = 5 \end{cases}$$

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Ví dụ

$$\begin{cases} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ 2x_2 - x_3/3 = 3 \\ 3x_2 - x_3/3 = 5 \end{cases} \quad \begin{cases} h1=h1 \\ h2=h3 \\ h3=h2 \end{cases} \quad \begin{cases} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ 3x_2 - x_3/3 = 5 \\ 2x_2 - x_3/3 = 3 \end{cases}$$

115

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Ví dụ

**Bước 1:** Dùng pt thứ 2 để khử  $x_2$  trong pt thứ 3.

Để khử  $x_2$  ở hàng thứ 3

các hệ số  $a_{3,j}$  ở hàng thứ 3 ( $j = 2, 3$ ):  $a_{3,j} = a_{3,j} - a_{2,j} \cdot a_{3,2} / a_{2,2}$

hệ số  $b_3$  ở hàng thứ  $n$ :  $b_3 = b_3 - b_2 \cdot a_{3,2} / a_{2,2}$

$$\begin{cases} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ 3x_2 - x_3/3 = 5 \\ 2x_2 - x_3/3 = 3 \end{cases} \quad \begin{cases} h1=h1 \\ h2=h2 \\ h3=h3-2*h2/3 \end{cases} \quad \begin{cases} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ x_2 - x_3/3 = 5 \\ -x_3/9 = -1/3 \end{cases}$$

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Ví dụ

$$\left\{ \begin{array}{l} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ x_2 - x_3 / 3 = 5 \\ -x_3 / 9 = -1/3 \end{array} \right. \iff \left\{ \begin{array}{l} x_3 = 3 \\ x_2 = 2 \\ x_1 = 1 \end{array} \right.$$

117

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Chương trình

```
Procedure GAUSS (A:ma;B:mX;Var X:mX;nF:integer);  
Begin  
...  
End;
```

#### Để giải hệ phương trình trước hết cần biết:

- Số phương trình và ẩn số nF
- Giá trị các phần tử của ma trận hệ số A
- Giá trị các phần tử của ma trận hệ số tự do B

118

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Ví dụ

```
Program HTT1;  
uses crt;  
Type  
mX=...  
ma=...  
Var  
X,B:mX;  
A:ma;  
nF,i,j,k:integer;  
...
```

119

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Ví dụ

```
Program HTT1;  
...  
Procedure GAUSS (A:ma;B:mX;Var X:mX;nF:integer);  
Begin  
...  
End;  
{Chương trình chính}  
BEGIN  
clrscr;  
{Nhập số ẩn số và phương trình}
```

120

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Ví dụ

```
Program HTT1;  
...  
{Chương trình chính}  
BEGIN  
  clrscr;  
  {Nhập số ẩn số và phương trình}  
  write ('Số ẩn số nF = ');readln(nF);  
  {Nhập ma trận hệ số tự do}  
  For i:=1 to nF do  
    readln(B[i]);
```

121

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Ví dụ

```
Program HTT1;  
...  
{Chương trình chính}  
BEGIN  
  ...  
  {Nhập ma trận hệ số A}  
  For i:=1 to nF do  
    For j:=1 to nF do  
      readln(A[i,j]);  
  ...
```

122

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss

Ví dụ

```
Program HTT1;  
...  
{Chương trình chính}  
BEGIN  
  ...  
  GAUSS(A,B,X,nF);  
  {In kết quả}  
  For i:=1 to nF do  
    writeln ('X[' ,i, ' ] = ',X[i]:8:4);  
  readln;  
END.
```

123

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Là phương pháp khử dần các ẩn để đưa hệ phương trình đã cho về dạng ma trận đường chéo rồi giải.

→ không phải tính định thức

124

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n = b_n \end{cases}$$

$$\begin{cases} a_{11}x_1 = b_1 \\ a_{22}x_2 = b_2 \\ \dots \\ a_{nn}x_n = b_n \end{cases}$$

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Các bước thực hiện

**Bước 1:** Dùng pt đầu tiên để khử  $x_1$  trong  $n-1$  pt còn lại.

Để khử  $x_1$  ở hàng thứ  $k$  ( $k = 2, 3, \dots, n$ )

→ tính lại các hệ số  $a_{k,j}$  ở hàng thứ  $k$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ):

$$a_{k,j} = a_{k,j} - a_{1,j} * a_{k,1} / a_{1,1}$$

→ và tính lại hệ số  $b_k$  ở hàng thứ  $k$ :

$$b_k = b_k - b_1 * a_{k,1} / a_{1,1}$$

126

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Các bước thực hiện

**Bước i:** Dùng pt thứ  $i$  để khử  $x_i$  trong  $(n-1)$  pt còn lại.

Để khử  $x_i$  ở hàng thứ  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, i-1, i+1, i+2, \dots, n$ )

→ tính lại các hệ số  $a_{k,j}$  ở hàng thứ  $k$  ( $j = i, i+1, \dots, n$ ):

$$a_{k,j} = a_{k,j} - a_{i,j} * a_{k,i} / a_{i,i}$$

→ và tính lại hệ số  $b_k$  ở hàng thứ  $k$ :

$$b_k = b_k - b_i * a_{k,i} / a_{i,i}$$

127

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Các bước thực hiện

**Bước n:** Dùng pt thứ  $n$  để khử  $x_n$  trong  $(n-1)$  pt còn lại.

Để khử  $x_n$  ở hàng thứ  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, n-1$ )

→ tính lại các hệ số  $a_{k,j}$  ở hàng thứ  $k$  ( $j = n$ ):

$$a_{k,j} = a_{k,j} - a_{n,j} * a_{k,n} / a_{n,n}$$

→ và tính lại hệ số  $b_k$  ở hàng thứ  $k$ :

$$b_k = b_k - b_n * a_{k,n} / a_{n,n}$$

128

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Sau khi khử hệ phương trình có dạng

**Dạng 1:** Nếu tại các bước (bước i) không chia cho hệ số  $a_{i,i}$  trước khi thực hiện quá trình khử.

$$\begin{cases} a_{11} x_1 & = b_1 \\ & a_{22} x_2 & = b_2 \\ \dots & \dots & \dots \\ & & a_{nn} x_n = b_n \end{cases}$$

129

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Sau khi khử hệ phương trình có dạng

**Dạng 2:** Nếu tại các bước (bước i) chia cho hệ số  $a_{i,i}$  trước khi thực hiện quá trình khử.

$$\begin{cases} x_1 & = b_1 \\ & x_2 & = b_2 \\ \dots & \dots & \dots \\ & & x_n = b_n \end{cases}$$

130

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Ví dụ

$$\begin{cases} 2x_1 + 3x_2 + x_3 = 11 \\ -x_1 + 2x_2 - x_3 = 0 \\ 3x_1 + 2x_3 = 9 \end{cases} \quad \begin{cases} h1=h3 \\ h2=h2 \\ h3=h1 \end{cases} \quad \begin{cases} 3x_1 + 2x_3 = 9 \\ -x_1 + 2x_2 - x_3 = 0 \\ 2x_1 + 3x_2 + x_3 = 11 \end{cases}$$

131

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Ví dụ

**Bước 1:** Dùng pt đầu tiên để khử  $x_1$  trong 2 pt còn lại.

Để khử  $x_1$  ở hàng thứ k ( $k = 2, 3$ )

các hệ số  $a_{k,j}$  ở hàng thứ k ( $j = 1, 2, 3$ ):  $a_{k,j} = a_{k,j} - a_{1,j} \cdot a_{k,1}/a_{1,1}$

hệ số  $b_k$  ở hàng thứ k:  $b_k = b_k - b_1 \cdot a_{k,1}/a_{1,1}$

$$\begin{cases} 3x_1 + 2x_3 = 9 \\ -x_1 + 2x_2 - x_3 = 0 \\ 2x_1 + 3x_2 + x_3 = 11 \end{cases} \quad \begin{cases} h1=h1 \\ h2=h2+h1/3 \\ h3=h3-2*h1/3 \end{cases} \quad \begin{cases} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ 2x_2 - x_3/3 = 3 \\ 3x_2 - x_3/3 = 5 \end{cases} \quad 132$$



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Ví dụ

$$\begin{cases} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ 2x_2 - x_3/3 = 3 \\ 3x_2 - x_3/3 = 5 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} h1=h1 \\ h2=h3 \\ h3=h2 \end{cases} \begin{cases} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ 3x_2 - x_3/3 = 5 \\ 2x_2 - x_3/3 = 3 \end{cases}$$

133

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Ví dụ

**Bước 2:** Dùng pt thứ 2 để khử  $x_2$  trong 2 pt còn lại.

Để khử  $x_2$  ở hàng thứ k ( $k = 1, 3$ )

các hệ số  $a_{k,j}$  ở hàng thứ k ( $j = 2, 3$ ):  $a_{k,j} = a_{k,j} - a_{2,j} * a_{k,2} / a_{2,2}$

hệ số  $b_k$  ở hàng thứ k:  $b_k = b_k - b_2 * a_{k,2} / a_{2,2}$

$$\begin{cases} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ 3x_2 - x_3/3 = 5 \\ 2x_2 - x_3/3 = 3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} h1=h1 \\ h2=h2 \\ h3=h3-2*h2/3 \end{cases} \begin{cases} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ 3x_2 - x_3/3 = 5 \\ -x_3/9 = -1/3 \end{cases}$$

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Ví dụ

**Bước 3:** Dùng pt thứ 3 để khử  $x_3$  trong 2 pt còn lại.

Để khử  $x_n$  ở hàng thứ k ( $k = 1, 2$ )

các hệ số  $a_{k,j}$  ở hàng thứ k ( $j = n$ ):  $a_{k,j} = a_{k,j} - a_{3,j} * a_{k,3} / a_{3,3}$

hệ số  $b_k$  ở hàng thứ k:  $b_k = b_k - b_3 * a_{k,3} / a_{3,3}$

$$\begin{cases} 3x_1 + 0 + 2x_3 = 9 \\ 3x_2 - x_3/3 = 5 \\ -x_3/9 = -1/3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} h1=h1-2*h3/(-1/9) \\ h2=h2-(1/3)*h3/(-1/9) \\ h3=h3/(-1/9) \end{cases} \begin{cases} 3x_1 + 0 + 0 = 3 \\ 3x_2 - 0 = 6 \\ -x_3/9 = -1/3 \end{cases}$$

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Chương trình

```
Procedure GauJor(A:ma;Var X:mX;nF:integer);
Begin
```

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & a_{1,(n+1)} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} & a_{2,(n+1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} & a_{n,(n+1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} & b_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} & b_n \end{bmatrix}$$

-Giá trị các phần tử của ma trận hệ số mở rộng  $A[i,nF+1]$

136

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Ví dụ:

```
Program HTT2;
uses crt;
...
procedure GauJor(A:ma;Var X:mX;n:integer);
Begin
...
End;
{Chương trình chính}
BEGIN
...

```

137

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp khử Gauss-Jordan

Ví dụ:

```
Program HTT2;
...
{Chương trình chính}
BEGIN
...
For i:=1 to nF do
For j:=1 to (nF+1) do
readln(A[i,j]);
GauJor(A,X,nF);
...

```

138

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp nghịch đảo ma trận

$$[A] [x] = [b] \iff [x] = [A]^{-1} [b]$$

**Ma trận nghịch đảo có thể được xác định bằng phương pháp khử Gauss-Jordan**

139

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp nghịch đảo ma trận

**Tìm ma trận nghịch đảo bằng phương pháp Gauss-Jordan:**

**Bước 1:** Viết thêm ma trận đơn vị vào bên phải ma trận hệ số:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & 1 & 0 & \dots & 0 \\ a_{21} & a_{21} & \dots & a_{2n} & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} & 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix}$$

140

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp nghịch đảo ma trận

**Tìm ma trận nghịch đảo bằng phương pháp Gauss-Jordan:**

**Bước 2:** Sử dụng phương pháp Gauss-Jordan thực hiện phép biến đổi cơ sở trên các hàng của ma trận đến khi ma trận có dạng:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{21} & \dots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ 0 & 1 & \dots & 0 & c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & 0 & \dots & 1 & c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{bmatrix}$$

141

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp nghịch đảo ma trận

**Tìm ma trận nghịch đảo bằng phương pháp Gauss-Jordan:**

**Bước 3:** Ma trận bên phải sẽ là ma trận nghịch đảo của ma trận hệ số:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{bmatrix} \quad A^{-1} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{bmatrix}$$

142

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp nghịch đảo ma trận

Chương trình

```
Procedure DMT(Var A:ma;nF:integer);
Begin
...
End;
```

**Để giải hệ phương trình trước hết cần biết:**

- Số phương trình và ẩn số nF
- Giá trị các phần tử của ma trận hệ số A

**Kết quả trả lại là ... ma trận nghịch đảo  $A^{-1}$**

143

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp nghịch đảo ma trận

Chương trình

**Do đó:** để tìm nghiệm phải thực hiện phép nhân hai ma trận:

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ b_n \end{bmatrix} \quad x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ x_n \end{bmatrix}$$

144

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp nghịch đảo ma trận

Chương trình nhân hai ma trận

```
...
For i:=1 to nF do
  Begin
    x[i]:=0.0;
    For j:=1 to nF do
      x[i]:=x[i]+A[i,j]*B[j];
    End;
```

145

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp nghịch đảo ma trận

Ví dụ:

```
Program HTT3;
  use crt;
  ...
  Procedure DMT (Var A:ma;nF:integer);
    Begin
      ...
    End;
  {Chương trình chính}
BEGIN
  ...
```

146

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Phương pháp nghịch đảo ma trận

Ví dụ:

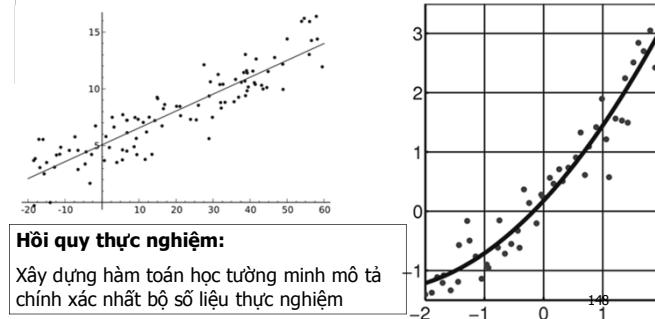
```
Program HTT3;
...
{Chương trình chính}
BEGIN
  ...
  {Nhập nF, A, B}
  DMT (A,nF);
  {Nhân hai ma trận}
  {In kết quả}
END.
```

147

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1 Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm

Các dạng hàm số thường xuất hiện trong kỹ thuật hóa học

$$Y = a + bX$$

$$Y = C_0 + C_1X + C_2X^2 + \dots + C_nX^n$$

$$Y = a + bX^2$$

$$Y = a + b/X$$

$$Y = a + bX^{0.5}$$

$$Y = aX^b$$

$$Y = ae^{bX}$$

$$Y = a + b/X$$

$$Y = a + be^X$$

$$Y = aX^b \quad \ln Y = \ln a + b \ln X$$

$$Y = ae^{bX} \quad \ln Y = \ln a + bX$$

$$Y = a + be^X \quad \ln Y = \ln a + (\ln b) X$$

149

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

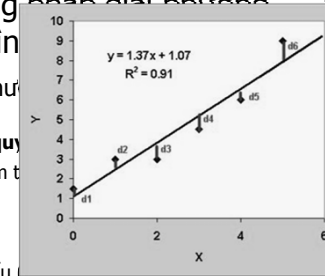
### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm

Hồi quy tuyến tính: Xây dựng hàm từ số liệu thực nghiệm.

#### Phương pháp xây dựng:

Phương pháp bình phương tối thiểu



|                |   |   |   |   |   |
|----------------|---|---|---|---|---|
| $x_i$          | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $y_i = f(x_i)$ | 1 | 2 | 1 | 0 | 4 |

$$SRS = \sum_{i=1}^n r_i^2 = \sum_{i=1}^n s_i^2 = \text{minimum}$$

$$\hat{Y}_i = a + bX_i$$

$$r_i = a + bX_i - Y_i$$

$$SRS = \sum_{i=1}^n r_i^2 = \sum_{i=1}^n (a + bX_i - Y_i)^2$$

150

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm

Hồi quy tuyến tính

Tổng bình phương sai số giữa dự đoán và thực nghiệm

$$SRS = \sum_{i=1}^n r_i^2 = \sum_{i=1}^n (a + bX_i - Y_i)^2$$

Các hệ số a và b thích hợp nhất khi tổng bình phương sai số là nhỏ nhất

#### Phương pháp tìm cực tiểu:

$$\frac{\partial \sum r_i^2}{\partial a} = 0 \text{ and } \frac{\partial \sum r_i^2}{\partial b} = 0$$

$$\frac{\partial \sum (a + bX_i - Y_i)^2}{\partial a} = 0$$

and

$$\frac{\partial \sum (a + bX_i - Y_i)^2}{\partial b} = 0$$

151

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm

Hồi quy tuyến tính

$$\frac{\partial \sum r_i^2}{\partial a} = 0 \text{ and } \frac{\partial \sum r_i^2}{\partial b} = 0$$

$$\frac{\partial \sum (a + bX_i - Y_i)^2}{\partial a} = 0$$

and

$$\frac{\partial \sum (a + bX_i - Y_i)^2}{\partial b} = 0$$

$$\frac{2 \sum (a + bX_i - Y_i)}{\partial a} = 0$$

and

$$\frac{2X_i \sum (a + bX_i - Y_i)}{\partial b} = 0$$

152

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

**Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm**

Hồi quy tuyến tính

$$\frac{\partial \sum (a + bX_i - Y_i)}{\partial a} = 0$$

and

$$\frac{\partial \sum (a + bX_i - Y_i)}{\partial b} = 0$$

$$\sum a + \sum bX_i = \sum Y_i$$

$$\sum aX_i + \sum bX_i^2 = \sum X_iY_i$$

153

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

**Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm**

Hồi quy tuyến tính

$$\sum a + \sum bX_i = \sum Y_i$$

$$\sum aX_i + \sum bX_i^2 = \sum X_iY_i$$

⇔

$$an + b \sum_{i=1}^n X_i = \sum_{i=1}^n Y_i$$

and

$$a \sum_{i=1}^n X_i + b \sum_{i=1}^n X_i^2 = \sum_{i=1}^n X_iY_i$$

154

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

**Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm**

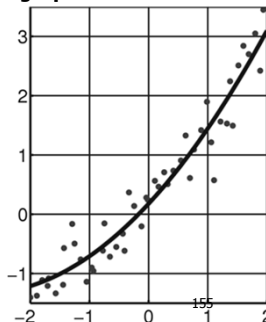
Hồi quy đa thức

$$Y = C_0 + C_1X + C_2X^2 + \dots + C_nX^n$$

Tổng bình phương sai số giữa dự đoán và thực nghiệm

$$S = \sum_{j=1}^N [Y_j - C_0 - C_1X_j - C_2X_j^2 - \dots - C_nX_j^n]^2$$

$$\frac{\partial S}{\partial C_0}, \frac{\partial S}{\partial C_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial C_n} = 0$$



155

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

**Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm**

Hồi quy đa thức

$$\frac{\partial S}{\partial C_0} = 0 = \sum_{j=1}^N 2(Y_j - C_0 - C_1X_j - C_2X_j^2 - \dots - C_nX_j^n)(-1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial C_1} = 0 = \sum_{j=1}^N 2(Y_j - C_0 - C_1X_j - C_2X_j^2 - \dots - C_nX_j^n)(-X_j)$$

$$\frac{\partial S}{\partial C_2} = 0 = \sum_{j=1}^N 2(Y_j - C_0 - C_1X_j - C_2X_j^2 - \dots - C_nX_j^n)(-X_j^2)$$

⋮

$$\frac{\partial S}{\partial C_n} = 0 = \sum_{j=1}^N 2(Y_j - C_0 - C_1X_j - C_2X_j^2 - \dots - C_nX_j^n)(-X_j^n)$$

$$\frac{\partial S}{\partial C_0}, \frac{\partial S}{\partial C_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial C_n} = 0$$

$$Y = C_0 + C_1X + C_2X^2 + \dots + C_nX^n$$

$$S = \sum_{j=1}^N [Y_j - C_0 - C_1X_j - C_2X_j^2 - \dots - C_nX_j^n]^2$$

156

Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy đa thức

$$\frac{\partial S}{\partial C_0} = 0 = \sum_{j=1}^N (Y_j - C_0 - C_1 X_j - C_2 X_j^2 - \dots - C_n X_j^n) (-1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial C_1} = 0 = \sum_{j=1}^N (Y_j - C_0 - C_1 X_j - C_2 X_j^2 - \dots - C_n X_j^n) (-X_j)$$

$$\frac{\partial S}{\partial C_2} = 0 = \sum_{j=1}^N (Y_j - C_0 - C_1 X_j - C_2 X_j^2 - \dots - C_n X_j^n) (-X_j^2)$$

$$\vdots$$

$$\frac{\partial S}{\partial C_n} = 0 = \sum_{j=1}^N (Y_j - C_0 - C_1 X_j - C_2 X_j^2 - \dots - C_n X_j^n) (-X_j^n)$$

157

Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm

Hồi quy đa thức

$$C_0 N + C_1 \sum X_j + C_2 \sum X_j^2 + \dots + C_n \sum X_j^n = \sum Y_j$$

$$C_0 \sum X_j + C_1 \sum X_j^2 + C_2 \sum X_j^3 + \dots + C_n \sum X_j^{n+1} = \sum X_j Y_j$$

$$C_0 \sum X_j^2 + C_1 \sum X_j^3 + C_2 \sum X_j^4 + \dots + C_n \sum X_j^{n+2} = \sum X_j^2 Y_j$$

$$\vdots$$

$$C_0 \sum X_j^n + C_1 \sum X_j^{n+1} + C_2 \sum X_j^{n+2} + \dots + C_n \sum X_j^{2n} = \sum X_j^n Y_j$$

158

(E)

Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm

Hồi quy đa thức

$$UC = V$$

$$U = \begin{bmatrix} N & \sum X_j & \sum X_j^2 & \dots & \sum X_j^n \\ \sum X_j & \sum X_j^2 & \sum X_j^3 & \dots & \sum X_j^{n+1} \\ \sum X_j^2 & \sum X_j^3 & \sum X_j^4 & \dots & \sum X_j^{n+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum X_j^n & \sum X_j^{n+1} & \sum X_j^{n+2} & \dots & \sum X_j^{2n} \end{bmatrix}$$

$$C = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{bmatrix} \quad V = \begin{bmatrix} \sum Y_j \\ \sum X_j Y_j \\ \sum X_j^2 Y_j \\ \vdots \\ \sum X_j^n Y_j \end{bmatrix}$$

159

Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm

Hồi quy đa thức

$$r^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} = 1 - \frac{\sum_{j=1}^N (Y_j - \hat{Y}_j)^2}{\sum_{j=1}^N (Y_j - \bar{Y})^2}$$

$$r = \left( 1 - \frac{SSE}{SST} \right)^{0.5}$$

Hệ số tương quan:

Là hệ số đánh giá tính tương hợp của hàm toán được xây dựng

-Không tương hợp:  $r^2 < 0,5$

-Tương hợp:  $r^2 > 0,8$

-Thích hợp:  $r^2 \approx 1$

160

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm

Ví dụ: Xây dựng hàm toán học mô tả bộ số liệu thực nghiệm

|                |   |   |   |   |   |
|----------------|---|---|---|---|---|
| $x_i$          | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $y_i = f(x_i)$ | 1 | 2 | 1 | 0 | 4 |

161

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm

Ví dụ: Xây dựng hàm toán học mô tả bộ số liệu thực nghiệm

|                |   |   |   |   |   |
|----------------|---|---|---|---|---|
| $x_i$          | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $y_i = f(x_i)$ | 1 | 2 | 1 | 0 | 4 |

| $i$      | $x_i$ | $y_i$ | $x_i^2$ | $x_i y_i$ |
|----------|-------|-------|---------|-----------|
| 1        | 0     | 1     | 0       | 0         |
| 2        | 1     | 2     | 1       | 2         |
| 3        | 2     | 1     | 4       | 2         |
| 4        | 3     | 0     | 9       | 0         |
| 5        | 4     | 4     | 16      | 16        |
| $\Sigma$ | 10    | 8     | 30      | 20        |

$$an + b \sum_{i=1}^n X_i = \sum_{i=1}^n Y_i$$

and

$$a \sum_{i=1}^n X_i + b \sum_{i=1}^n X_i^2 = \sum_{i=1}^n X_i Y_i$$

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm

Ví dụ: Xây dựng hàm toán học mô tả bộ số liệu thực nghiệm

|                      |                |   |   |   |   |   |
|----------------------|----------------|---|---|---|---|---|
| $5a_0 + 10a_1 = 8$   | $x_i$          | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $10a_0 + 30a_1 = 20$ | $y_i = f(x_i)$ | 1 | 2 | 1 | 0 | 4 |

| $i$      | $x_i$ | $y_i$ | $x_i^2$ | $x_i y_i$ |
|----------|-------|-------|---------|-----------|
| 1        | 0     | 1     | 0       | 0         |
| 2        | 1     | 2     | 1       | 2         |
| 3        | 2     | 1     | 4       | 2         |
| 4        | 3     | 0     | 9       | 0         |
| 5        | 4     | 4     | 16      | 16        |
| $\Sigma$ | 10    | 8     | 30      | 20        |

$$an + b \sum_{i=1}^n X_i = \sum_{i=1}^n Y_i$$

and

$$a \sum_{i=1}^n X_i + b \sum_{i=1}^n X_i^2 = \sum_{i=1}^n X_i Y_i$$

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính và ứng dụng

#### Ứng dụng: Xây dựng hàm hồi quy thực nghiệm

Ví dụ: Xây dựng hàm toán học mô tả bộ số liệu thực nghiệm

|                      |                |   |   |   |   |   |
|----------------------|----------------|---|---|---|---|---|
| $5a_0 + 10a_1 = 8$   | $x_i$          | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $10a_0 + 30a_1 = 20$ | $y_i = f(x_i)$ | 1 | 2 | 1 | 0 | 4 |

| $i$      | $x_i$ | $y_i$ | $x_i^2$ | $x_i y_i$ |
|----------|-------|-------|---------|-----------|
| 1        | 0     | 1     | 0       | 0         |
| 2        | 1     | 2     | 1       | 2         |
| 3        | 2     | 1     | 4       | 2         |
| 4        | 3     | 0     | 9       | 0         |
| 5        | 4     | 4     | 16      | 16        |
| $\Sigma$ | 10    | 8     | 30      | 20        |

$$P_1^* = \frac{2}{5}x + \frac{4}{5}$$

164



### Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

1.1. Phương pháp giải hệ phương trình tuyến tính

**Ứng dụng: Xây dựng hàm toán học**  
Ví dụ: Xây dựng hàm toán học

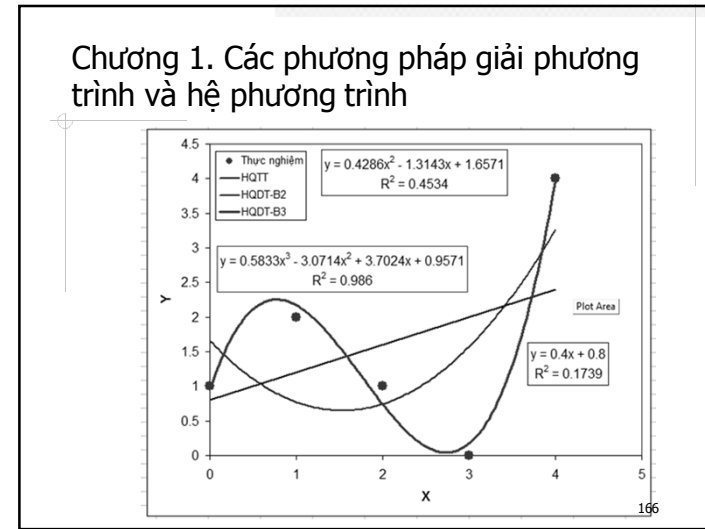
$$U = \begin{bmatrix} N & \sum X_j & \sum X_j^2 & \dots & \sum X_j^n \\ \sum X_j & \sum X_j^2 & \sum X_j^3 & \dots & \sum X_j^{n+1} \\ \sum X_j^2 & \sum X_j^3 & \sum X_j^4 & \dots & \sum X_j^{n+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum X_j^n & \sum X_j^{n+1} & \sum X_j^{n+2} & \dots & \sum X_j^{2n} \end{bmatrix}$$

$$C = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad V = \begin{bmatrix} \sum Y_j \\ \sum X_j Y_j \\ \sum X_j^2 Y_j \\ \vdots \\ \sum X_j^n Y_j \end{bmatrix}$$

$$P_2^*(x) = 0,42857x^2 - 1,31429x + 1,65714$$

| i        | $x_i$ | $y_i$ | $x_i^2$ | $x_i^3$ | $x_i^4$ | $x_i y_i$ | $y_i x_i^2$                    |
|----------|-------|-------|---------|---------|---------|-----------|--------------------------------|
| 1        | 0     | 1     | 0       | 0       | 0       | 0         |                                |
| 2        | 1     | 2     | 1       | 1       | 1       | 2         | $5a_0 + 10a_1 + 30a_2 = 8$     |
| 3        | 2     | 1     | 4       | 8       | 16      | 2         | $10a_0 + 30a_1 + 100a_2 = 20$  |
| 4        | 3     | 0     | 9       | 27      | 81      | 0         | $30a_0 + 100a_1 + 354a_2 = 70$ |
| 5        | 4     | 4     | 16      | 64      | 256     | 16        |                                |
| $\Sigma$ | 10    | 8     | 30      | 100     | 354     | 20        | 70                             |

165



### Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

**Nghiệm thực của phương trình – Ý nghĩa hình học.**

$f(x) = 0;$  (1)

$f$  – hàm cho trước của đối số  $x$

$\alpha$  – nghiệm thực của (1)  $\rightarrow$

$f(\alpha) = 0;$  (2)

- Vẽ đồ thị  $y = f(x)$

- hoặc  $\rightarrow (1) \sim g(x) = h(x) \rightarrow$   
đồ thị  $y_1 = g(x)$  và  $y_2 = h(x)$

Hoành độ điểm M  $\rightarrow$  nghiệm  $\alpha$ .

167 X

### Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

**Sự tồn tại của nghiệm thực**

**Định lý.** Nếu có hai số thực  $a, b$  ( $a < b$ ) sao cho  $f(a)$  và  $f(b)$  trái dấu, tức là

$$f(a) \cdot f(b) < 0 \quad (3)$$

đồng thời  $f(x)$  liên tục trên  $[a, b]$  thì trong khoảng  $[a, b]$  ít nhất có một nghiệm thực của phương trình  $f(x) = 0$ .

168

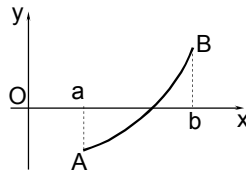
## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Khoảng phân ly nghiệm (tách nghiệm)

**Định nghĩa:** Khoảng  $[a, b]$  nào đó gọi là khoảng phân ly nghiệm của phương trình  $f(x) = 0$  nếu nó chứa một và chỉ một nghiệm của phương trình đó.

trong  $[a, b]$  :  $\begin{cases} - \text{hàm } f(x) \text{ đơn điệu} \\ \rightarrow f'(x) \text{ không đổi dấu} \end{cases}$



**Định lý:** Nếu hàm số  $f(x)$  liên tục và đơn điệu trên khoảng  $[a, b]$ , đồng thời  $f(a)$  và  $f(b)$  trái dấu thì  $[a, b]$  là khoảng phân ly nghiệm của phương trình  $f(x) = 0$ .

169

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

Các phương pháp xác định gần đúng nghiệm thực của phương trình phi tuyến

1. Phương pháp đồ thị.
2. Phương pháp thử.
3. Phương pháp chia đôi.
4. Phương pháp lập.
5. Phương pháp tiếp tuyến (phương pháp Newton-Raphson).
6. Phương pháp dây cung.

170

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)

**Cơ sở:** khai triển Taylor:

- Hàm  $F(x)$  xác định và có đạo hàm đến cấp  $n+1$  tại  $x_0$  và lân cận  $x_0$ .

- Khai triển Taylor bậc  $n$  của  $F(x)$  tại  $x_0$ :

$$F(x) = F(x_0) + (x-x_0)F'(x_0) + \frac{(x-x_0)^2}{2!}F''(x_0) + \dots + \frac{(x-x_0)^n}{n!}F^{(n)}(x_0) + \frac{(x-x_0)^{n+1}}{(n+1)!}F^{(n+1)}(c);$$

$$c = x_0 + \theta(x-x_0); \quad 0 < \theta < 1;$$

171

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)

- Giả sử  $f(x) = 0$  : - Có nghiệm thực  $\alpha$  phân ly trong  $[a, b]$ ;

- Có đạo hàm  $f'(x) \neq 0$  tại  $x \in [a, b]$ ;

- Có đạo hàm cấp hai  $f''(x)$  tại  $x \in [a, b]$ ;

- Chọn  $x_0 \in [a, b] \rightarrow$  khai triển Taylor bậc nhất của  $f(x)$  tại  $x_0$ :

$$f(x) = f(x_0) + (x-x_0)f'(x_0) + \frac{1}{2}(x-x_0)^2 f''(c);$$

Bỏ qua số hạng cuối  $\rightarrow f(x_0) + (x-x_0)f'(x_0) = 0;$

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}; \quad x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}; \quad \dots \quad x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)};$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} x_n = \alpha;$$

172

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)

**Ý nghĩa hình học:** thay đường cong  $y = f(x)$  bằng tiếp tuyến kẻ từ  $A(a, f(a))$  hay  $B(b, f(b))$ ,  $\rightarrow$  hoành độ giao điểm của tiếp tuyến với trục hoành là nghiệm gần đúng của phương trình.

Đặt: -  $x_0 = a$ , nếu tiếp tuyến kẻ từ A;  
-  $x_0 = b$ , nếu tiếp tuyến kẻ từ B;

Phương trình tiếp tuyến của  $y = f(x)$  tại  $[x_0, f(x_0)]$ :

$$y - f(x_0) = f'(x_0)(x - x_0); \quad (a)$$

Giao điểm với trục hoành  $(x_1, y_1 = 0)$

$$\rightarrow -f(x_0) = f'(x_0)(x - x_0); \quad (b)$$

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

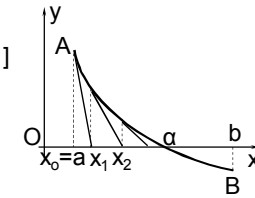
Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)

$$\rightarrow x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)};$$

Tiếp tục vẽ tiếp tuyến với điểm  $[(x_1, f(x_1))]$

$$\rightarrow x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}; \dots$$

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)};$$



174

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

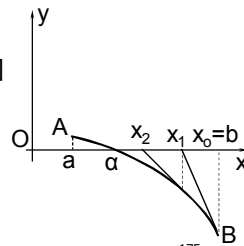
Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)

$$\rightarrow x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)};$$

Tiếp tục vẽ tiếp tuyến với điểm  $[(x_1, f(x_1))]$

$$\rightarrow x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}; \dots$$

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)};$$



175

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)

\* **Định lý về sự hội tụ.** Giả sử:

- $[a, b]$  là khoảng phân ly nghiệm của  $f(x) = 0$ ;
- $f$  có đạo hàm  $f', f''$  với  $f'$  và  $f''$ : + liên tục trên  $[a, b]$ ;  
+ không đổi dấu trên  $[a, b]$ ;

- xấp xỉ  $x_0$  chọn  $\rightarrow f(x_0) \cdot f'(x_0) > 0$ ;

-  $x_n \rightarrow \alpha$  khi  $n \rightarrow \infty$

\* **Sai số.** Lấy  $x_n \rightarrow$  nghiệm gần đúng  $\rightarrow$  sai số:

$$|\alpha - x_n| \leq \frac{|f(x_n)|}{m}; \quad \text{với } 0 < m \leq |f'(x)|; \quad a \leq x \leq b;$$

Trong thực tế, thường dừng quá trình tính khi:

$$x_n - x_{n-1} < \varepsilon \quad (\text{sai số cho phép}) \quad 176$$

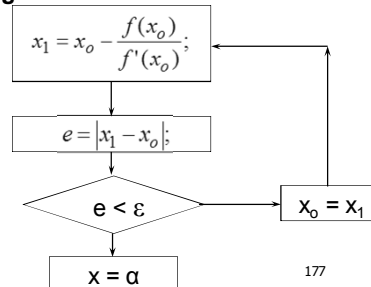
## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)

Sơ đồ tóm tắt các bước giải:

- 1/ Cho phương trình  $f(x) = 0$ ;
- 2/ Ấn định sai số cho phép  $\varepsilon$ ;
- 3/ Tìm khoảng phân ly nghiệm;
- 4/ Chọn giá trị đầu  $x_0$ :  
 $f(x_0).f'(x_0) > 0$ ;
- 5/ Tính toán sai số



177

**Ví dụ.** Tìm nghiệm gần đúng của phương trình

$$f(x) = x^3 - x - 1 = 0; \quad \text{Với sai số cho phép } \varepsilon = 10^{-3}$$

### 1. Điều kiện phương trình có nghiệm thực và tìm khoảng phân ly nghiệm.

- Hàm số xác định và liên tục tại mọi x

-  $f'(x) = 3x^2 - 1 = 0$  tại

$x = \pm 1/\sqrt{3}$

- Bảng biến thiên hàm số:

$$M = f\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right) = -\frac{1}{3\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} - 1 < 0;$$

→ đồ thị hàm số chỉ cắt trục hoành tại một điểm, phương trình có một nghiệm thực trong khoảng  $[1/\sqrt{3}, \infty)$

- Chọn khoảng chứa nghiệm  $[1, 2]$

$$\left. \begin{array}{l} f(1) = 1 - 1 - 1 = -1 < 0 \\ f(2) = 8 - 2 - 1 = 5 > 0 \end{array} \right\} \rightarrow f(1).f(2) < 0 \rightarrow \text{khoảng } [1, 2] \text{ chứa nghiệm.}$$

|       |           |                       |                       |           |
|-------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------|
| x     | $-\infty$ | $-\frac{1}{\sqrt{3}}$ | $+\frac{1}{\sqrt{3}}$ | $+\infty$ |
| f'(x) | -         | 0                     | -                     | 0         |
| f(x)  |           | M                     | m                     |           |

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)

Phương trình: 
$$x = x - \frac{f(x)}{f'(x)}$$

$$f(x) = 3x^2 - 1 > 0 \text{ trong khoảng } [1, 2]$$

$$f'(x) = 6x > 6 \text{ trong khoảng } [1, 2]$$

$$f(1) = -1; \quad f(2) = 5;$$

$$f(2).f'(2) > 0 \rightarrow \text{Chọn đầu tính } x = 2.$$

179

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)

Lập bảng tính:

| x                | $f(x)=x^3-x-1$ | $f'(x)=3x^2-1$ | $x - \frac{f(x)}{f'(x)}$ |
|------------------|----------------|----------------|--------------------------|
| 2,0              | 5,0            | 11,0           | 1,5454545                |
| 1,5454545        | 1,145755       | 6,165288       | 1,3596148                |
| 1,3596148        | 0,153704       | 4,545657       | 1,3258015                |
| 1,3258015        | 0,004625       | 4,273245       | 1,3247190                |
| 1,3247190        | 0,0000034      | 4,264641       | 1,3247182                |
| <b>1,3247182</b> | 0,0000010      |                |                          |

180

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

**Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)**  
Chương trình:

```
Function F(x:real):real;           f(x) = x3 - x - 1 = 0
Begin
  F:=x*sqr(x)-x-1;                f'(x) = 3x2 - 1 = 0
End;
Function dF(x:real):real;         x = x -  $\frac{f(x)}{f'(x)}$ 
Begin
  dF:=3*sqr(x)-1;
End;
```

181

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

**Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)**  
Ví dụ:

```
Program PT1;
Uses crt;
Var
  n,i,j,k:integer;
  x,x0,eps,ss:real;
Function F(x:real):real;
Begin
  F:=x*sqr(x)-x-1;
End;
...
```

182

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

**Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)**  
Ví dụ:

```
Program PT1;
...
Function dF(x:real):real;
Begin
  dF:=3*sqr(x)-1;
End;
{Chương trình chính}
BEGIN
  clrscr;
  ...
```

183

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

**Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)**  
Ví dụ:

```
Program PT1;
...
{Chương trình chính}
BEGIN
  clrscr;
  write ('Nhập x0 = ');readln(x0);
  write ('Nhập eps = ');readln(eps);
  x:=x0;k:=0;
  Repeat
  ...
```

184

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)

Ví dụ:

```
Program PT1;
...
BEGIN
...
x:=x0;k:=0;
Repeat
x:=x-F(x)/dF(x);
ss:=abs(x-x0);
x0:=x;k:=k+1;
Until ss<=eps;
```

185

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

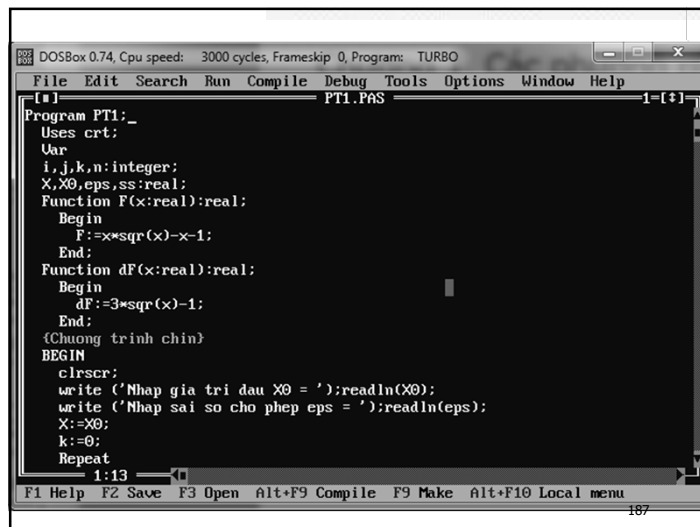
### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp Newton-Raphson (phương pháp tiếp tuyến)

Ví dụ:

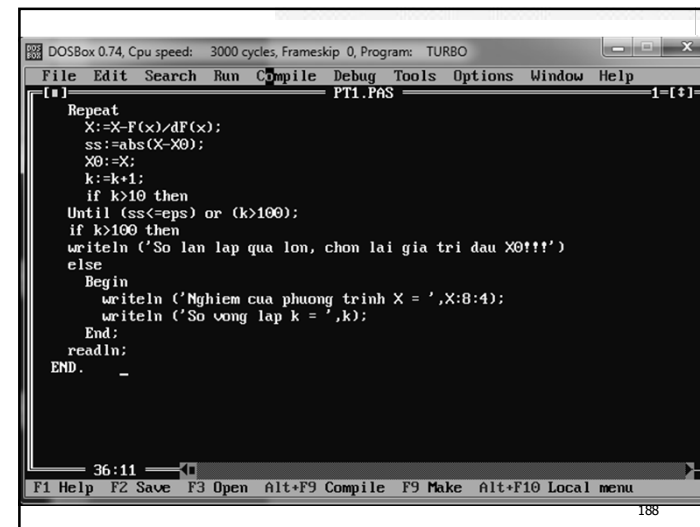
```
Program PT1;
...
BEGIN
Repeat
...
Until ss<=eps;
{In kết quả}
write ('Nghiem x = ',x:8:4);
readln;
END.
```

186



```
DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
File Edit Search Run Compile Debug Tools Options Window Help
PT1.PAS
Program PT1;_
Uses crt;
Var
i,j,k,n:integer;
X,X0,eps,ss:real;
Function F(x:real):real;
Begin
F:=x*sqr(x)-x-1;
End;
Function dF(x:real):real;
Begin
dF:=3*sqr(x)-1;
End;
{Chương trình chính}
BEGIN
clrscr;
write ('Nhap gia tri dau X0 = ');readln(X0);
write ('Nhap sai so cho phep eps = ');readln(eps);
X:=X0;
k:=0;
Repeat
1:13
```

187



```
DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
File Edit Search Run Compile Debug Tools Options Window Help
PT1.PAS
Repeat
X:=X-F(x)/dF(x);
ss:=abs(X-X0);
X0:=X;
k:=k+1;
if k>10 then
until (ss<=eps) or (k>100);
if k>100 then
writeln ('So lan lap qua lon, chon lai gia tri dau X0!!!')
else
Begin
writeln ('Nghiem cua phuong trinh X = ',X:8:4);
writeln ('So vong lap k = ',k);
End;
readln;
END.
36:11
```

188

```

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
Nhap gia tri dau X0 = 1
Nhap sai so cho phep eps = 0.001
Nghiem cua phuong trinh X = 1.3247
So vong lap k = 4

```

189

```

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
Nhap gia tri dau X0 = 2
Nhap sai so cho phep eps = 0.001
Nghiem cua phuong trinh X = 1.3247
So vong lap k = 5

```

190

```

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
Nhap gia tri dau X0 = -2000000000000
Nhap sai so cho phep eps = 0.001
So lan lap qua lon, chon lai gia tri dau X0!!!

```

191

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp

Cho phương trình  $f(x) = 0$  có nghiệm thực trong khoảng  $[a, b]$ ;

- Viết lại  $x + f(x) - x = 0$ ; Đặt  $\varphi(x) = x + f(x)$ ;

$$\rightarrow x = \varphi(x);$$

- Chọn sơ bộ giá trị gần đúng đầu tiên của nghiệm:  $x_0 \in [a, b]$ ;

$$x_1 = \varphi(x_0);$$

$$x_2 = \varphi(x_1);$$

$$\dots \dots \dots$$

$$x_n = \varphi(x_{n-1}); \quad n = 1, 2, \dots \quad (*)$$

- Hàm  $\varphi(x)$  gọi là hàm lặp.

192

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp

#### Sự hội tụ của quá trình tính toán

- Giả sử khi  $n \rightarrow \infty$ ;  $x_n \rightarrow$  nghiệm  $\alpha$  của phương trình  
 $\rightarrow$  phương pháp lặp hội tụ, có thể coi  $x_n$  là nghiệm gần đúng.

- Quá trình tính cũng có thể phân kỳ,  $x_n$  ngày càng đi xa khỏi nghiệm.

193

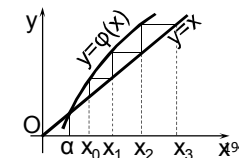
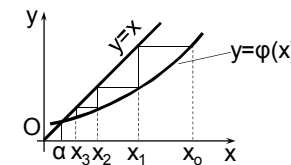
## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp

#### Ý nghĩa hình học

$f(x) = 0$ ;  
 $x + f(x) - x = 0; \Rightarrow x = \varphi(x); \Rightarrow$   
 Đặt  $\varphi(x) = x + f(x)$ ;  
 $x_1 = \varphi(x_0)$ ;  
 $x_2 = \varphi(x_1)$ ;  
 $\dots$   
 $x_n = \varphi(x_{n-1}); n = 1, 2, \dots$



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp

#### Định lý về sự hội tụ. Giả sử:

-  $[a, b]$  là khoảng phân ly nghiệm  $\alpha$  của phương trình  $f(x) = 0$ ;

- Mọi  $x_n$  tính theo (\*) đều  $\in [a, b]$ ;

- Hàm  $\varphi(x)$  có đạo hàm hạng nhất thỏa mãn điều kiện:

$$|\varphi'(x)| \leq q < 1, \quad a < x < b;$$

$q$  - hằng số;

- Phương pháp lặp hội tụ với mọi  $x \in [a, b]$ ;

\*  $x_n \rightarrow \alpha$  khi  $n \rightarrow \infty$

$$|\alpha - x_n| \leq (b - a)q^n;$$

195

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp

#### Sai số của phép tính:

Ước lượng sai số:

$$|\alpha - x_n| \leq \frac{|f(x_n)|}{m};$$

$$m = \min |f'(x)|; \quad a < x < b;$$

**Chú ý:** - Nếu  $\varphi'(x) > 0$ ; Có thể chọn  $x_0$  bất kỳ  $\in [a, b]$ ;

- Nếu  $\varphi'(x) < 0$ :

$$\text{xét dấu } f(a).f\left(\frac{a+b}{2}\right) \rightarrow \begin{cases} x_0 = a & \text{khi } a < \alpha < \frac{a+b}{2}; \\ x_0 = b & \text{khi } \frac{a+b}{2} < \alpha < b; \end{cases}$$

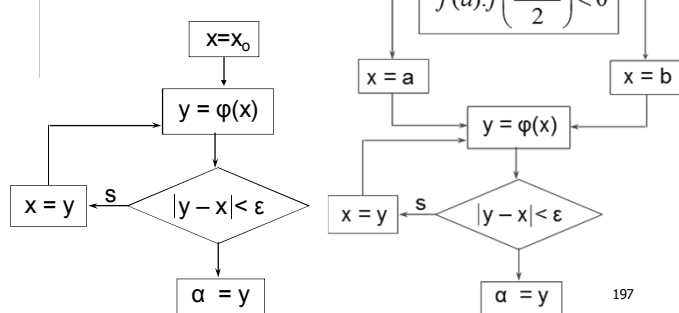
196



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp



197

**Ví dụ.** Tìm nghiệm gần đúng của phương trình

$$f(x) = x^3 - x - 1 = 0; \quad \text{Với sai số cho phép } \varepsilon = 10^{-3}$$

#### 1. Điều kiện phương trình có nghiệm thực và tìm khoảng phân ly nghiệm.

- Hàm số xác định và liên tục tại mọi x

$$f'(x) = 3x^2 - 1 = 0 \text{ tại}$$

- Bảng biến thiên hàm số:

|       |           |                       |                       |           |
|-------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------|
| x     | $-\infty$ | $-\frac{1}{\sqrt{3}}$ | $+\frac{1}{\sqrt{3}}$ | $+\infty$ |
| f'(x) | -         | 0                     | -                     | 0         |
| f(x)  |           | M                     | m                     |           |

$$M = f\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right) = -\frac{1}{3\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} - 1 < 0;$$

→ đồ thị hàm số chỉ cắt trục hoành tại một điểm, phương trình có một nghiệm thực trong khoảng  $[-\frac{1}{\sqrt{3}}, \infty)$

- Chọn khoảng chứa nghiệm  $[1, 2]$

$$\left. \begin{array}{l} f(1) = 1 - 1 - 1 = -1 < 0 \\ f(2) = 8 - 2 - 1 = 5 > 0 \end{array} \right\} \rightarrow f(1).f(2) < 0 \rightarrow \text{khoảng } [1, 2] \text{ chứa nghiệm.}$$

$$f(x) = x^3 - x - 1 = 0;$$

- Đặt  $x = \varphi(x) = x^3 - 1$ ;

$\varphi'(x) = 3x^2 \geq 3$  tại mọi x trong khoảng  $[1, 2]$  → không đảm bảo điều kiện hội tụ.

- Đặt  $x = \varphi(x) = x - \lambda f(x)$  với  $\lambda = \frac{1}{f'(x_0)}$

$$f'(x) = 3x^2 - 1 \quad f'(2) = 11; \quad \lambda = \frac{1}{11}$$

$$x = \varphi(x) = x - \frac{1}{11}(x^3 - x - 1); \quad \varphi'(x) = 1 - \frac{1}{11}(3x^2 - 1)$$

$$x = 1 \rightarrow \varphi'(x) = 1 - (2/11) < 1; \quad x = 2 \rightarrow \varphi'(x) = 0 < 1$$

- Hoặc đặt  $x^3 = x + 1; \rightarrow x = \varphi(x) = (x + 1)^{1/3}$

$$\varphi'(x) = \frac{1}{3}(x+1)^{-2/3} = \frac{1}{3 \cdot \sqrt[3]{(x+1)^2}}$$

$0 < \varphi'(x) < 1/3$  tại mọi  $x \in [1, 2]$  → đảm bảo điều kiện hội tụ.

199

Lập bảng tính:

| Nº    | x                | $\varphi(x)$ | $x_{i+1} - x_i$ |
|-------|------------------|--------------|-----------------|
| $x_0$ | 1,0              | 1,259921     | -0,259921       |
| $x_1$ | 1,259921         | 1,3122938    | -0,052373       |
| $x_2$ | 1,3122938        | 1,3223538    | -0,010060       |
| $x_3$ | 1,3223538        | 1,3242687    | -0,001915       |
| $x_4$ | 1,3242687        | 1,3242826    | -0,00185        |
| $x_5$ | 1,3242826        | 1,3246326    | -0,000364       |
| $x_6$ | <b>1,3246326</b> |              |                 |

Lấy  $\alpha = 1,3246326$  sai số sẽ  $< \varepsilon = 10^{-3}$ .

200

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp

Chương trình:

```
Function Fi(x:real):real;  
Begin  
  Fi:=exp(1/3*ln(x+1));  
End;
```

$$f(x) = x^3 - x - 1 = 0$$

$$x = \varphi(x) = x^3 - 1$$

$$x = \varphi(x) = (x+1)^{1/3}$$

201

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp

Ví dụ:

```
Program PT2;  
Uses crt;  
Var  
  n,i,j,k:integer;  
  x,x0,eps,ss:real;  
Function Fi(x:real):real;  
Begin  
  Fi:=exp(1/3*ln(x+1));  
End;  
...
```

202

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp

Ví dụ:

```
Program PT2;  
...  
{Chương trình chính}  
BEGIN  
  clrscr;  
  ...
```

203

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp

Ví dụ:

```
Program PT2;  
...  
{Chương trình chính}  
BEGIN  
  clrscr;  
  write ('Nhập x0 = ');readln(x0);  
  write ('Nhập eps = ');readln(eps);  
  x:=x0;k:=0;  
  Repeat  
  ...
```

204

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp

Ví dụ:

```
Program PT2;
...
BEGIN
...
x:=x0;k:=0;
Repeat
x:=F(x);
ss:=abs(x-x0);
x0:=x;k:=k+1;
Until ss<=eps;
```

205

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Phương pháp lặp

Ví dụ:

```
Program PT2;
...
BEGIN
Repeat
...
Until ss<=eps;
{In kết quả}
write ('Nghiem x = ',x:8:4);
readln;
END.
```

206

```
DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
File Edit Search Run Compile Debug Tools Options Window Help
PT2.PAS
Program PT2;
Uses crt;
Var
i,j,k,n:integer;
X,X0,eps,ss:real;
Function F(x:real):real;
Begin
Fi:=exp(1/3*ln(x+1));
End;
{Chương trình chính}
BEGIN
clrscr;
write ('Nhap gia tri dau X0 = ');readln(X0);
write ('Nhap sai so cho phep eps = ');readln(eps);
X:=X0;
k:=0;
Repeat
X:=F(x);
ss:=abs(X-X0);
X0:=X;
k:=k+1;
Until ss<=eps;
```

207

```
DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
File Edit Search Run Compile Debug Tools Options Window Help
PT2.PAS
Repeat
X:=F(x);
ss:=abs(X-X0);
X0:=X;
k:=k+1;
Until (ss<=eps) or (k>100);
if k>100 then
writeln ('So lan lap qua lon, chon lai gia tri dau X0!!!');
else
Begin
writeln ('Nghiem cua phuong trinh X = ',X:8:4);
writeln ('So vong lap k = ',k);
End;
readln;
END.
```

208

```

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
Nhap gia tri dau X0 = 1
Nhap sai so cho phep eps = 0.001
Nghiem cua phuong trinh X = 1.3246
So vong lap k = 5

```

209

```

DOSBox 0.74, Cpu speed: 3000 cycles, Frameskip 0, Program: TURBO
Nhap gia tri dau X0 = 2
Nhap sai so cho phep eps = 0.001
Nghiem cua phuong trinh X = 1.3249
So vong lap k = 5

```

210

**Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình**

1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

**Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton**

Phương pháp Newton có thể tổng quát hóa để giải hệ phương trình phi tuyến có dạng:

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0 \\ \dots \\ f_n(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0 \end{cases}$$

Dạng ma trận:  $F(X) = 0$  Trong đó:  $X = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$

**Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình**

1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

**Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton**

Công thức Newton với phương trình 1 biến:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}$$

Hay:  
 $f'(x_i) \cdot \Delta x = -f(x_i)$

Với:  
 $\Delta x = x_{i+1} - x_i$

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0 \\ \dots \\ f_n(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0 \end{cases}$$

$F(X) = 0$

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Đối với hệ phương trình phi tuyến, công thức Newton tổng quát:

$$J(X_i)\Delta X = -F(X_i)$$

Trong đó  $J(X_i)$  là ma trận (toán tử) Jacobi. Nó là ma trận cấp  $n$  có dạng:

$$J(X_i) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \frac{\partial f_n}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix}$$

Và:

$$\Delta X = X_{i+1} - X_i$$

214

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Phương pháp Newton giải hệ phương trình phi tuyến là phương pháp tuyến tính hóa hệ phương trình đã cho thành một hệ phương trình tuyến tính mà biến số của hệ là  $\Delta X$ .

Như vậy ở mỗi bước lặp (bước thứ  $i$ ), cần phải giải một hệ phương trình tuyến tính với biến số là  $\Delta X_i$  cho đến khi được nghiệm gần đúng.

**Vi vậy: việc giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton là lặp lại việc giải hệ phương trình tuyến tính:**

$$J(X_i)\Delta X = -F(X_i)$$

214

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

- Do đó việc giải một hệ phi tuyến bằng phương pháp Newton, chính là việc giải hệ phương trình tuyến tính với:

$$J(x_i) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad F(x_i) = \begin{pmatrix} f_1(x_i) \\ f_2(x_i) \\ \dots \\ f_n(x_i) \end{pmatrix} \quad \Delta X = \begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \dots \\ \Delta x_n \end{pmatrix}$$

215

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Thuật toán:

1 Chọn giá trị đầu  $X_0$ :

$$X_0 = \begin{pmatrix} x_1^0 \\ x_2^0 \\ \dots \\ x_n^0 \end{pmatrix} \Rightarrow J(x_i^0) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad F(x_i^0) = \begin{pmatrix} f_1(x_i^0) \\ f_2(x_i^0) \\ \dots \\ f_n(x_i^0) \end{pmatrix}$$

216

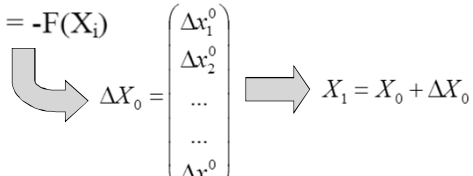
## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Thuật toán:

2 Giải hệ phương trình tuyến tính (Gauss hoặc Gauss-Jordan):

$$J(X_i)\Delta X = -F(X_i)$$

$$\Delta X_0 = \begin{pmatrix} \Delta x_1^0 \\ \Delta x_2^0 \\ \dots \\ \Delta x_n^0 \end{pmatrix} \Rightarrow X_1 = X_0 + \Delta X_0$$

3 Kiểm tra sai số:  $\max |\Delta x_i| \leq \varepsilon$ ?

217

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Thuật toán:

```
Procedure HAM(X:mX; nF:integer; Var F:mX);
```

```
Begin  
  F[1]:=...;  
  F[2]:=...;  
  ...  
  F[nF]:=...;  
End;
```

218

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Thuật toán:

```
Procedure DHAM(X:mX; Var A:mA);
```

```
Begin  
  A[1,1]:=...; A[1,2]:=...; ... A[1,nF]:=...;  
  ...  
  A[nF,1]:=...; A[nF,2]:=...; ... A[nF,nF]:=...;  
End;
```

219

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Ví dụ:

Giải hệ phương trình phi tuyến 
$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2) = 2x_1 - e^{x_2} = 0 \\ f_2(x_1, x_2) = e^{-x_1} + 5x_2 = 0 \end{cases}$$

220

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Ví dụ:

```
Program HFT1;
uses crt;
Type
mX = ...; mA = ...;
Var
X0, X, dX, B, F: mX;
A: mA;
nF, i, j, k: integer;
dXmax, eps: real;
...
```

221

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Ví dụ:

```
Program HFT1;
...
Procedure HAM(X: mX; nF: integer; Var F: mX);
Begin
F[1] := -2 * x[1] + exp(x[2]);
F[2] := -exp(-x[1]) - 5 * x[2];
End;
...
```

222

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Ví dụ:

```
Program HFT1;
...
Procedure DHAM(X: mX; Var A: mA);
Begin
A[1,1] := 2; A[1,2] := -exp(x[2]);
A[2,1] := -exp(-x[1]); A[2,2] := 5;
End;
{Chương trình chính}
...
```

223

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Ví dụ:

```
Program HFT1;
...
BEGIN
clrscr;
writeln('Nhập các giá trị đầu X0:');
For i:=1 to nF do
readln(x0[i]);
For j:=1 to nF do
x[j] := x0[j];
...
```

224

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Ví dụ:

```
Program HFT1;  
...  
k:=0;  
Repeat  
  HAM(X,nF,F);  
  For j:=1 to nF do  
    B[j]:=F[j];  
  DHAM(X,A);  
  GAUSS(A,B,dX,nF);  
...
```

225

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Ví dụ:

```
Program HFT1;  
...  
k:=0;  
Repeat  
...  
  For j:=1 to nF do  
    X[j]:=X[j]+dX[j];  
  For j:=1 to nF do  
    if dX[j]>=dXmax then  
      dXmax:=dX[j]; ...
```

226

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.2 Phương pháp giải phương trình và hệ phương trình phi tuyến

#### Giải hệ phương trình phi tuyến bằng phương pháp Newton

Ví dụ:

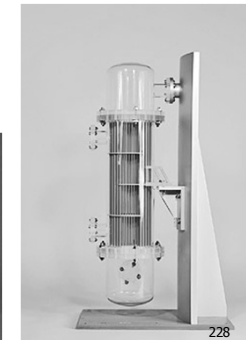
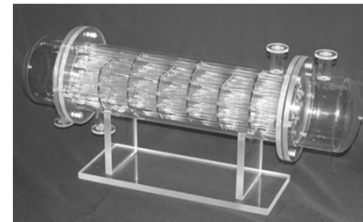
```
Program HFT1;  
...  
Repeat  
...  
  k:=k+1;  
  Until dXmax<=eps;  
  {In kết quả}  
  For i:=1 to nF do writeln ('X[' ,i, ' ] = ',X[i]);  
  readln;  
END.
```

227

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt



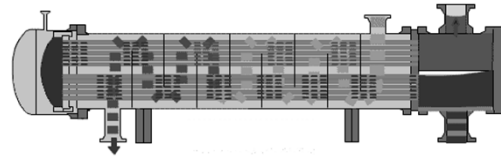
228



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

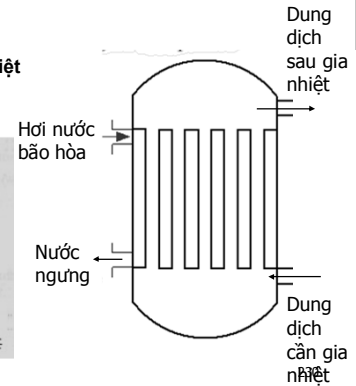
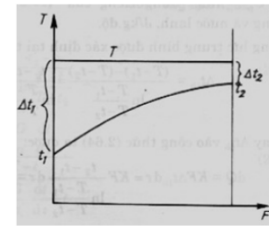


229

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

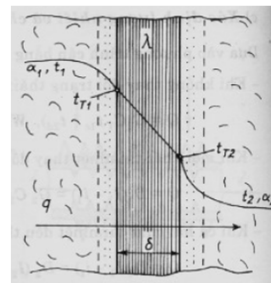
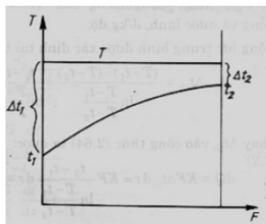
Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt



Cơ chế trao đổi nhiệt

231

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

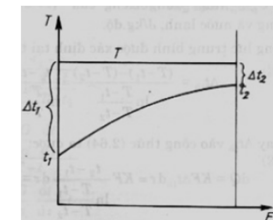
Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Phương trình trao đổi nhiệt cơ bản:

$$Q = K \cdot F \cdot \Delta t_{tb}$$

$$\Delta t_{tb} = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{\ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}}$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}}$$



Biến thiên nhiệt độ trong thiết bị TDN

232

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

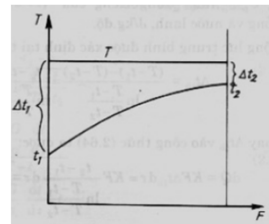
#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Xác định diện tích bề mặt trao đổi nhiệt và số ống của chùm ống:

$$Q = K.F.\Delta t_{tb}$$

$$Q = G.C_p(t_d - t_c)$$

$$F = \frac{G.C_p(t_d - t_c)}{K.F.\Delta t_{tb}}$$



Biến thiên nhiệt độ trong thiết bị TĐN

233

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

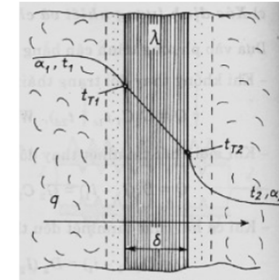
#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Để thuận tiện trong tính toán thiết bị trao đổi nhiệt, sử dụng đại lượng mật độ dòng nhiệt:

$$q = \frac{Q}{F} = K.\Delta t_{tb}$$

Giả thiết trao đổi nhiệt ổn định:

$$q = q_1 = q_d = q_2$$



Cơ chế trao đổi nhiệt

234

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

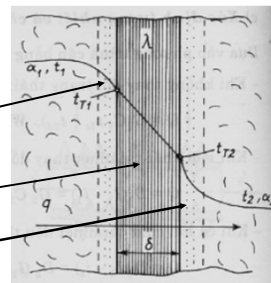
Giả thiết trao đổi nhiệt ổn định:

$$q = q_1 = q_d = q_2$$

$$q_1 = \alpha_1(t_1 - t_{T1})$$

$$q_d = \sum \frac{\lambda_i}{\delta_i}(t_{T1} - t_{T2})$$

$$q_2 = \alpha_2(t_{T2} - t_2)$$



Cơ chế trao đổi nhiệt

235

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Phương pháp tính:

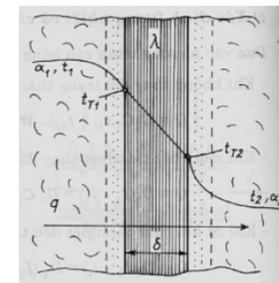
- Chọn sơ bộ kích thước ống chùm:

Chiều dài, đường kính

- Chọn sơ bộ chế độ chuyển động:

Thường chọn trước Re ở chế độ chảy rối (xoáy)

- Xác định các hệ số cấp nhiệt trên hai bề mặt của ống.



Cơ chế trao đổi nhiệt

236

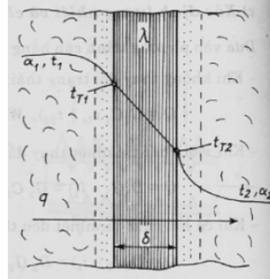
## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Phương pháp tính:

- Chọn sơ bộ kích thước ống chùm: Chiều dài, đường kính
- Chọn sơ bộ chế độ chuyển động: Thường chọn trước Re ở chế độ chảy rối (xoáy)
- Xác định các hệ số cấp nhiệt trên hai bề mặt của ống.



Cơ chế trao đổi nhiệt

237

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Phương pháp tính:

Chọn giá trị đầu:  $t_{T1}$

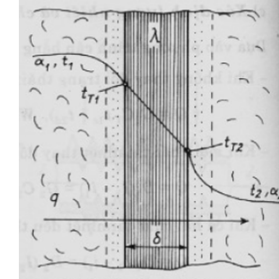
Xác định:  $q_1 = \alpha_1(t_1 - t_{T1})$

Xác định:  $t_{T2}$  theo:

$$q_d = q_1 = \sum \frac{\lambda_i}{\delta_i} (t_{T1} - t_{T2})$$

Xác định:  $q_2 = \alpha_2(t_{T2} - t_2)$

Kiểm tra sai số:  $|q_1 - q_2| / q_1 \leq 5\%$



Cơ chế trao đổi nhiệt

238

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Phương pháp tính:

Hệ số cấp nhiệt  $\alpha_1$  phía hơi nước bão hòa

$$\alpha_1 = 2,044 \sqrt{\frac{r_m \rho_m^2 \lambda_m^3}{\mu_m \Delta t_1 H}}$$

Ngưng tụ dọc theo vách đứng

$$\Delta t_1 = t_1 - t_{T1}$$

$r_m, \rho_m, \lambda_m, \mu_m$ : Ẩn nhiệt (J/kg), khối lượng riêng (kg/m<sup>3</sup>), hệ số dẫn nhiệt (W/m), độ nhớt (Ns/m<sup>2</sup>) của nước ngưng

239



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Phương pháp tính:

Hệ số cấp nhiệt  $\alpha_1$  phía hơi nước bão hòa

$$\alpha_1 = 2,044 \sqrt{\frac{r_m \rho_m^2 \lambda_m^3}{\mu_m \Delta t_1 H}}$$

Ngưng tụ dọc theo vách đứng

Chú ý:

$$r_m = f(t_m)$$

$$\rho_m, \lambda_m, \mu_m = f(t_m)$$

Tra sổ tay (Dùng thuật toán nội suy)

$$t_m = \frac{t_1 + t_{T1}}{2} \text{ Nhiệt độ màng nước ngưng}$$

240



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

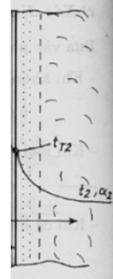
Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Phương pháp tính:

Hệ số cấp nhiệt  $\alpha_2$  phía dung dịch

$$Nu = \frac{\alpha_2 d_o}{\lambda_{dd}} = 0,021 Re^{0,8} Pr^{0,43} \left( \frac{Pr}{Pr_T} \right)^{0,25} \varepsilon_L$$

$$Pr = \frac{C_{p,dd} \mu_{dd}}{\lambda_{dd}} = f(t_2) \quad Re = \frac{\rho_{dd} v d_o}{\mu_{dd}} = f(v, d_o, t_2)$$



241

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

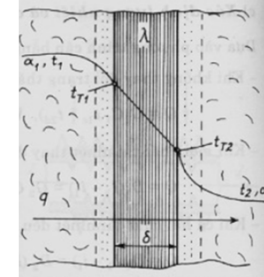
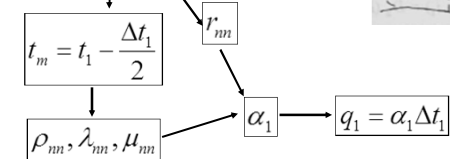
### 1.3 Ứng dụng

Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Thuật toán:

1) Xác định  $q_1$ :

Giả thiết:  $\Delta t_1 = t_1 - t_{T1} = \Delta t_1^0$



242

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

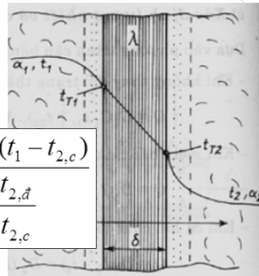
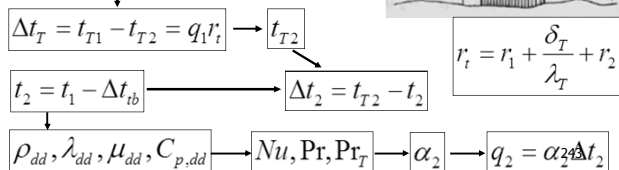
Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Thuật toán:

$$\Delta t_{tb} = \frac{(t_1 - t_{2,d}) - (t_1 - t_{2,c})}{\ln \frac{t_1 - t_{2,d}}{t_1 - t_{2,c}}}$$

2) Xác định  $q_2$ :

Giả thiết:  $q_1 = q_2$



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

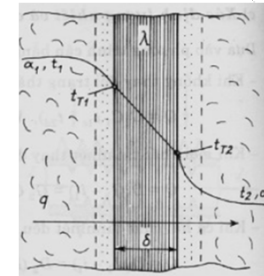
Thuật toán:

3) So sánh  $q_1$  và  $q_2$ :

$$\frac{|q_1 - q_2|}{q_1} \leq 0,03 \div 0,05$$

4) Xác định mật độ truyền nhiệt  $q$ :

$$q = q_{tb} = \frac{q_1 + q_2}{2}$$



244

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

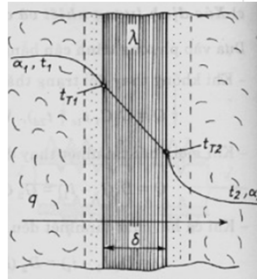
Thuật toán:

5) Xác định diện tích bề mặt trao đổi nhiệt  $F$ :

$$F = \frac{Q}{q}$$

$$Q = GC_{p,dd}(t_{2,c} - t_{2,d})$$

6) Xác định số ống chùm  $n$ :  $n = \frac{F}{\pi d_{o,tb} H}$      $d_{o,tb} = \frac{d_{o,n} + d_{o,t}}{2}$



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Chương trình:

NOISUY (tm, lamNN, lamN, tlamN) ;

NOISUY (tm, RoNN, RoN, tRoN) ;

NOISUY (tm, MuyeNN, MuyeN, tMuyeN) ;

NOISUY (t1, rNN, rN, tRN) ;

...

246

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Chương trình:

```

Program TBN1;
uses crt;
type
  mX=...
var
  lamN, tlamN, ...:mX;
  lamNN, ..., tm, G, Cpdd, ..., q1, q2, qtb:real;
  nCB, i, j, k:integer;
Procedure NOISUY(xs:real; var ys:real; Y,X:mX);
...
    
```

247

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Chương trình:

```

Program TBN1;
...
Procedure ALPHA1(var Alfa1:real; deltat1:real);
...
Procedure ALPHA2(var Alfa2:real; deltat2:real);
{Chương trình chính}
BEGIN
  clrscr;
  {Nhập G, t2d, t2c, t1, deltaT, lamdaT, Cpdd, r1, r2}
...
    
```

248

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

**Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt**  
Chương trình:

```
Program TBN1;
...
rT:=r1+r2+deltaT/lamdaT;
deltaTtb:=((t1-t2d)-(t1-t2c))/ln((t1-t2d)/(t1-
t2c));
Q:=G*Cpdd*(t2c-t2d);
t2:=t1-deltaTtb;
deltat1:=0.5;
Repeat
...

```

249

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

**Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt**  
Chương trình:

```
Program TBN1;
...
Repeat
ALPHA1(Alfa1,deltat1);
q1:=Alfa1*deltat1;
tT1:=t1-deltat1;
deltaT:=q1*rt;
tT2:=tT1-deltaT;
deltat2:=tT2-t2;
...

```

250

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

**Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt**  
Chương trình:

```
Program TBN1;
...
Repeat
...
ALPHA2(Alfa2,deltat2);
q2:=Alfa2*deltat2;
if q1<q2 then deltat1:=deltat1+0.05
else deltat1:=deltat1-0.05;
Until abs(q1-q2)/q1<=0.03;
q:=(q1+q2)/2;

```

251

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

**Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt**  
Chương trình:

```
Program TBN1;
...
F:=Q/q;
no:=F/(3.14*dotb*H);
{In kết quả: Diện tích F, số ống no}
readln;
END.

```

252

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Chương trình:

```
Procedure ALPHA1 (Var Alfa1:real;deltat1:real);
```

```
Begin
```

```
NOISUY (tm, lamNN, lamN, tlamN);
```

```
NOISUY (tm, RoNN, RoN, tRoN);
```

```
NOISUY (tm, MUYNN, MUYN, tMUYN);
```

```
NOISUY (t1, rNN, rN, trN);
```

```
TU:=rNN*sqr (RoNN) *lamNN*sqr (lamNN);
```

```
MAU:=MUYNN*deltat1*H;
```

```
Alfa1:=2.04*sqr (sqrt (TU/MAU));
```

```
End;
```

$$\alpha_1 = 2,044 \sqrt{\frac{r_{nm} \rho_{nm}^2 \lambda_{nm}^3}{\mu_{nm} \Delta t_1 H}}$$

253

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán thiết bị trao đổi nhiệt

Bài tập:

Viết chương trình xác định diện tích bề mặt trao đổi nhiệt của thiết bị trao đổi nhiệt ống chùm kiểu đứng để đun nóng dung dịch Benzene với năng suất 5,5 tấn/h từ 25 đến 75°C bằng hơi nước bão hòa ở nhiệt độ 120°C.

Cho trước:

1- Chiều ống chùm: H=2m; Chiều dày ống:  $\delta_T = 2\text{mm}$ ; Vật liệu: thép CT3.

2- Hệ số cấp nhiệt phía dung dịch:  $\alpha_2 = 397 \text{ W/m}^2$

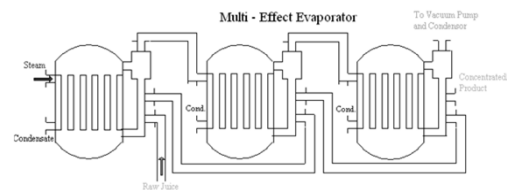
Các số liệu khác tra sổ tay Quá trình và thiết bị công nghệ hóa chất T1,2.

254

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

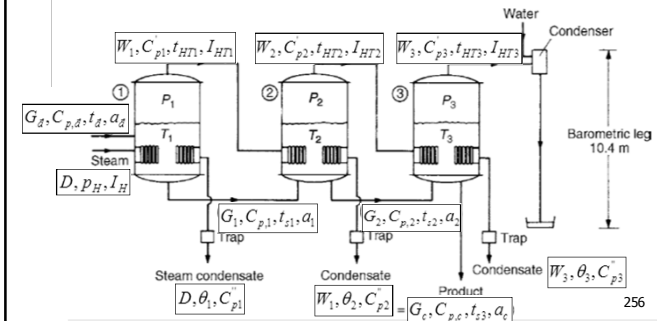


255

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc



256

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

Mục đích của việc tính toán hệ thống cô đặc (nhiều nồi liên tiếp – multi-effect evaporation):

- Xác định các đại lượng  $D$ ,  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_3$  để đảm bảo
  - 1) Nâng cao nồng độ dung dịch cần cô đặc từ  $a_d$  đến  $a_c$
  - 2) Đảm bảo đủ khả năng trao đổi nhiệt từ hơi đốt  $D$  và hơi thứ  $W_i$  trong từng thiết bị cô đặc.
- Dựa vào hai lựa chọn chính:
  - 1) Diện tích bề mặt trao đổi nhiệt trong các thiết bị là bằng nhau
  - 2) Tổng diện tích bề mặt trao đổi nhiệt là nhỏ nhất

257

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

Cơ sở tính toán:

- Xây dựng phương trình cân bằng chất cho từng nồi và cho hệ thống
- Xây dựng phương trình cân bằng nhiệt (năng lượng) cho từng nồi và cho hệ thống
- Kết hợp với một số giả thiết nhằm đơn giản hóa mô hình



Hệ phương trình tuyến tính với các ẩn số:  $D$ ,  $W_i$

258

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

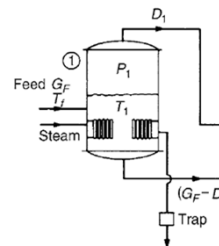
#### Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

Cân bằng chất:

TB1 ( $n=1$ )

$$\begin{cases} G_d = G_1 + W_1 \\ G_d a_d = G_1 a_1 \end{cases}$$

$$a_1 = \frac{G_d a_d}{G_d - W_1}$$



259

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

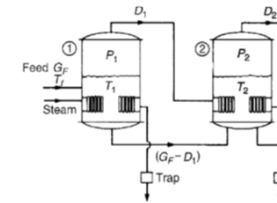
#### Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

Cân bằng chất:

TB2 ( $n=2$ )

$$\begin{cases} G_d = G_2 + W_1 + W_2 \\ G_d a_d = G_2 a_2 \end{cases}$$

$$a_2 = \frac{G_d a_d}{G_d - W_1 - W_2}$$



260



## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

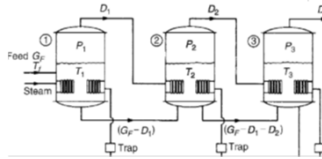
Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

Cân bằng chất:

TB3 (n=3)

$$\begin{cases} G_d = G_3 + W_1 + W_2 + W_3 \\ G_d a_d = G_3 a_3 \end{cases}$$

$$a_2 = \frac{G_d a_d}{G_d - W_1 - W_2 - W_3}$$



261

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

Cân bằng nhiệt:

TB1 (n=1)

$$G_d C_{p,d} t_d + D I_H = G_1 C_{p1} t_{s1} + D C_{p1} \theta_1$$

Thông thường dung dịch được gia nhiệt đến nhiệt độ sôi trước khi đưa vào cô đặc:

$$G_d C_{p,d} t_{s1} = G_1 C_{p1} t_{s1} + W_1 C_{p1} t_{s1} \quad G_1 C_{p1} = G_d C_{p,d} - W_1 C_{p1}'$$

$$D(I_H - C_{p1}'' \theta_1) = G_d C_{p,d} (t_{s1} - t_d) + W_1 C_{p1}' (t_{HT1} - t_{s1}) + Q_{tt} + Q_{cd}$$

262

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

Cân bằng nhiệt:

TB2 (n=2)

$$W_1 (I_{HT1} - C_{p2}'' \theta_2) = G_1 C_{p1} (t_{s2} - t_{s1}) + W_2 C_{p2}' (t_{HT2} - t_{s2})$$

TB3 (n=3)

$$W_2 (I_{HT2} - C_{p3}'' \theta_3) = G_2 C_{p2} (t_{s3} - t_{s2}) + W_3 C_{p3}' (t_{HT3} - t_{s3})$$

263

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

Kết hợp cân bằng chất và cân bằng nhiệt:

$$D(I_H - C_{p1}'' \theta_1) = G_d C_{p,d} (t_{s1} - t_d) + W_1 C_{p1}' (t_{HT1} - t_{s1})$$

$$W_1 (I_{HT1} - C_{p2}'' \theta_2) = G_1 C_{p1} (t_{s2} - t_{s1}) + W_2 C_{p2}' (t_{HT2} - t_{s2})$$

$$W_2 (I_{HT2} - C_{p3}'' \theta_3) = G_2 C_{p2} (t_{s3} - t_{s2}) + W_3 C_{p3}' (t_{HT3} - t_{s3})$$

$$W_1 + W_2 + W_3 = G_d \left( 1 - \frac{a_d}{a_c} \right)$$

264

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

Để giải được hệ phương trình cân bằng vật chất và năng lượng:

1. Xác định áp suất làm việc trong từng tầng thiết bị
2. Xác định lượng hơi thứ trong từng tầng thiết bị

265

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

1. Xác định áp suất làm việc trong từng tầng thiết bị  $P_1, P_2, P_3$

2. Xác định lượng hơi thứ trong từng tầng thiết bị  $W_1, W_2, W_3$

Xác định nhiệt độ hơi thứ trong từng tầng thiết bị  $t_{HT1}, t_{HT2}, t_{HT3}$

Xác định nồng độ chất tan trong từng tầng thiết bị  $a_1, a_2, a_3$

$$t_{si} = t_{HTi} + \Delta_i' + \Delta_i'' + \Delta_i'''$$

266

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

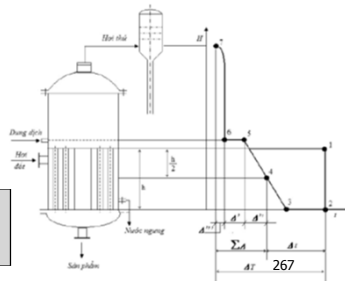
#### Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

$$t_{si} = t_{HTi} + \Delta_i' + \Delta_i'' + \Delta_i'''$$

Ảnh hưởng của nồng độ

Ảnh hưởng của áp suất thủy tĩnh

Ảnh hưởng do ma sát trên đường ống



267

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

#### Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

1. Xác định áp suất làm việc trong từng tầng thiết bị  $P_1, P_2, P_3$

Giả thiết ban đầu  $\Delta P_i = \frac{P_H - P_B}{n}$

Giả thiết lại

Hiệu nhiệt độ hữu ích  $\Delta t_i = t_{HTi-1} - t_{si}$

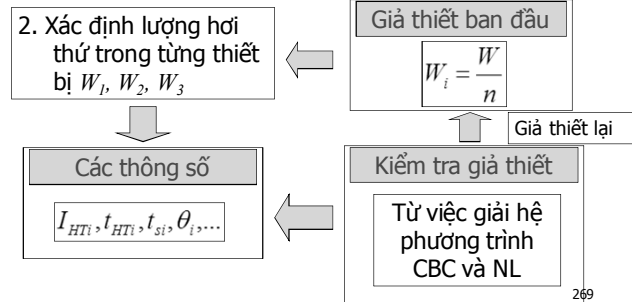
Kiểm tra giả thiết  $F_i = const$   
 $\sum F_i \Rightarrow \min$

268

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

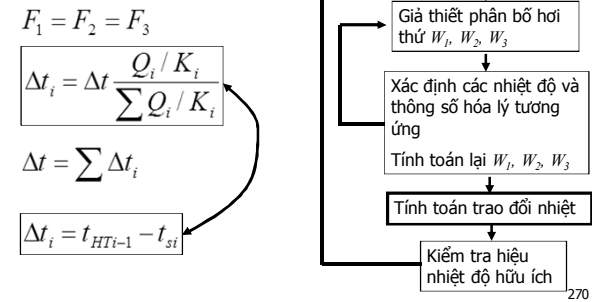


269

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc



270

## Chương 1. Các phương pháp giải phương trình và hệ phương trình

### 1.3 Ứng dụng

Tính toán hệ thống thiết bị cô đặc

Tính toán hệ thống cô đặc hai nồi xuôi chiều để cô đặc dung dịch đường sucrose:

- Năng suất  $G_d = 3000 \text{ kg/h}$

- Nồng độ đầu  $a_d = 12\%$

- Nồng độ cuối  $a_c = 60\%$

Sử dụng hơi bão hòa ở áp suất  $P_H = 2 \text{ atm}$

Áp suất tại baromet  $P_B = 0,2 \text{ atm}$

271

## Chương 2

### Các phương pháp tính tích phân xác định

Tính gần đúng các tích phân xác định

- Xét tích phân xác định:  $I = \int_a^b f(x) dx;$

- Nếu  $f(x)$  liên tục trên  $[a, b]$  và có nguyên hàm là  $F(x) \rightarrow$

$$I = \int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a);$$

- Thực tế:  $\begin{cases} + \text{thường khó khăn khi tìm nguyên hàm} \\ + \text{Hàm } f(x) \text{ được cho dưới dạng bảng số.} \end{cases}$

272

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### Tính gần đúng các tích phân xác định

- Tính gần đúng giá trị của tích phân  $\rightarrow$  thay hàm dưới dấu tích phân bằng một đa thức xấp xỉ.

$$I = \int_a^b f(x) dx \cong \int_a^b P_n(x) dx;$$

273

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### Tính gần đúng các tích phân xác định

**Đa thức xấp xỉ trực tiếp:**  $P_n(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots$

$$I = (a_0x + \frac{a_1}{2}x^2 + \frac{a_2}{3}x^3 + \dots) \Big|_a^b$$

274

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### Tính gần đúng các tích phân xác định

**Đa thức Newton thứ nhất (Newton tiến):**

$$I = \int_a^b f(x) dx \approx \int_a^b P_n(x) dx = h \int_{t(a)}^{t(b)} P_n(t) dt;$$

(với  $dx = h dt$ )

- Chọn điểm cơ sở là điểm  $a$  ( $x_0 = a$ ) thì tại đó  $t(a) = 0$  và  $x = b$  ứng với  $t = k$ ;

$$x = x_0 + ht \quad \rightarrow \quad I = h \int_0^k P_n(x_0 + ht) dt;$$

- Chia  $[a, b]$  thành  $n$  đoạn con bằng nhau bởi các nút  $x_i$ :

$$a = x_0 < x_1 < \dots < x_i < \dots < x_{n-1} < x_n = b;$$

$$x_i = a + ih; \quad h = \frac{b-a}{n};$$

275

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### Tính gần đúng các tích phân xác định

$$I = \int_a^b f(x) dx \approx \int_a^b P_n(x) dx = h \int_{t(a)}^{t(b)} P_n(t) dt;$$

$$x = x_0 + ht \quad \rightarrow \quad I = h \int_0^k P_n(x_0 + ht) dt;$$

Bậc của đa thức được chọn  $\rightarrow$  công thức tính tương ứng.

$n = 0 \rightarrow$  công thức hình chữ nhật;

$n = 1 \rightarrow$  công thức hình thang;

$n = 2 \rightarrow$  công thức Simpson 1/3;

$n = 3 \rightarrow$  công thức Simpson 3/8;

276

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.1 Tính tích phân xác định bằng phương pháp hình thang

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^{x_1} f(x) dx + \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx + \dots + \int_{x_{n-1}}^{b=x_n} f(x) dx;$$

- Thay  $f(x)$  bằng đa thức nội suy  $P_n(x)$ .
- Công thức hình thang  $n = 1 \rightarrow P_1(x) = y_0 + \frac{t}{h} \Delta y_0$ ;
- Đổi biến:  $x = x_0 + ht \rightarrow dx = h dt$   
 $x = x_0 \rightarrow t = 0; x = x_1 \rightarrow t = 1 \rightarrow$  Tích phân thứ 1:

$$\int_{x_0}^{x_1} P_1(x) dx = h \int_0^1 (y_0 + t \Delta y_0) dt = h \left( y_0 t + \frac{t^2}{2} \Delta y_0 \right) \Big|_{t=0}^{t=1}$$

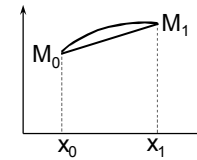
$$\int_{x_0}^{x_1} f(x) dx \cong h \left( y_0 + \frac{1}{2} \Delta y_0 \right) = h \frac{y_0 + y_1}{2};$$

277

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.1 Tính tích phân xác định bằng phương pháp hình thang

- Ý nghĩa hình học của công thức:  
Thay diện tích hình thang cong bằng diện tích của hình thang thường.



278

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.1 Tính tích phân xác định bằng phương pháp hình thang

Tích phân thứ  $i+1$ :

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) dx \cong h \int_0^1 (y_i + t \Delta y_i) dt = h \frac{y_i + y_{i+1}}{2}$$

$$\rightarrow I = \frac{h}{2} [(y_0 + y_1) + (y_1 + y_2) + \dots + (y_{n-1} + y_n)]$$

$$I = \frac{h}{2} (y_0 + 2y_1 + 2y_2 + \dots + 2y_{n-1} + y_n)$$

- Đã chứng minh được sai số của công thức là

$$|R| = \frac{M}{12} h^2 (b - a); \quad M = \max |f''(x)|; \quad a \leq x \leq b;$$

279

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.1 Tính tích phân xác định bằng phương pháp hình thang

Ví dụ:

Tính tích phân  $I = \int_1^5 \frac{dx}{1+x^2}$

$$I = \arctan x \Big|_1^5 = \arctan 5 - \pi / 4 \approx 0.588$$

280

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.1 Tính tích phân xác định bằng phương pháp hình thang

Ví dụ:

$$I = \frac{h}{2}(y_0 + 2y_1 + 2y_2 + \dots + 2y_{n-1} + y_n)$$

```

Program HT1;
  Uses crt;
  Var
    TP,a,b,x,x0,S1,S0,hx:real;
    n,i,j,k:integer;
  Function F(x:real):real;
  Begin
    F:=1/(1+sqr(x));
  End;
  ...
  
```

281

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.1 Tính tích phân xác định bằng phương pháp hình thang

Ví dụ:

$$I = \frac{h}{2}(y_0 + 2y_1 + 2y_2 + \dots + 2y_{n-1} + y_n)$$

```

Program HT1;
  ...
  {Chương trình chính}
  BEGIN
    clrscr;
    {nhập a,b,n}
    hx:=(b-a)/n;
    S0:=(F(a)+F(b))/2;
    S1:=0;
    ...
  
```

282

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.1 Tính tích phân xác định bằng phương pháp hình thang

Ví dụ:

$$I = \frac{h}{2}(y_0 + 2y_1 + 2y_2 + \dots + 2y_{n-1} + y_n)$$

```

Program HT1;
  ...
  For i:=1 to (n-1) do
  Begin
    x:=a+i*h;
    S1:=S1+F(x);
  End;
  TP:=hx*(S0+S1);
  {In kết quả}
  END.
  
```

283

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

- Chia [a, b] thành 2n đoạn con bởi các nút  $x_i$ .

$$a = x_0 < x_1 < x_2 \dots < x_i \dots < x_{2n} = b;$$

$$x_i = a + ih; \quad h = \frac{b-a}{2n}; \quad i = 0, 1, 2, \dots, 2n$$

- Cho hàm  $f(x)$ :

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^{x_0} f(x) dx + \int_{x_0}^{x_1} f(x) dx + \dots + \int_{x_{2n-2}}^{x_{2n}} f(x) dx;$$

284

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

-  $f(x)$  → đa thức nội suy Newton bậc 2:

$$P_2(x) = y_0 + \frac{t}{1!} \Delta y_0 + \frac{t(t-1)}{2!} \Delta^2 y_0;$$

$$\int_{x_0}^{x_2} f(x) dx \cong \int_{x_0}^{x_2} P_2(x) dx;$$

- Đổi biến:  $x = x_0 + ht$ ; →  $dx = hdt$ ;  
 $x = x_0$  →  $t = 0$ ;  $x = x_2$  →  $t = 2$ ;

285

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

$$\Delta y_0 = y_1 - y_0; \quad \Delta^2 y_0 = y_2 - 2y_1 + y_0;$$

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{x_2} P_2(x) dx &= h \int_0^2 \left( y_0 + t \Delta y_0 + \frac{t(t-1)}{2!} \Delta^2 y_0 \right) dt; \\ &= h \left[ y_0 t + \frac{t^2}{2} \Delta y_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{t^3}{3} - \frac{t^2}{2} \right) \Delta^2 y_0 \right] \Big|_0^2 \\ &= h \left[ 2y_0 + 2\Delta y_0 + \frac{1}{2} \left( \frac{8}{3} - \frac{4}{2} \right) \Delta^2 y_0 \right] \\ &= \frac{h}{3} (y_0 + 4y_1 + y_2); \end{aligned}$$

286

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

- Các tích phân sau cũng tính tương tự →

$$\int_{x_{2i}}^{x_{2i+2}} f(x) dx = \frac{h}{3} (y_{2i} + 4y_{2i+1} + y_{2i+2});$$

Cộng tất cả: →

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{h}{3} [(y_0 + 4y_1 + y_2) + (y_2 + 4y_3 + y_4) + \dots + (y_{2n-2} + 4y_{2n-1} + y_{2n})]$$

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{h}{3} [(y_0 + y_{2n}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2n-2}) + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2n-1})]$$

với  $h = \frac{b-a}{2n}$

287

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

- Sai số:

$$|R| = \frac{M}{12} h^2 (b-a);$$

với  $M = \max |f^{(4)}(x)|; \quad a \leq x \leq b;$

288

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

Ví dụ:

$$\text{Tính tích phân } I = \int_1^5 \frac{dx}{1+x^2}$$

$$I = \arctan x \Big|_1^5 = \arctan 5 - \pi/4 \approx 0.588$$

289

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

$$\text{Ví dụ: } I = \frac{h}{3} [(y_0 + y_{2n}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2n-2}) + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2n-1})]$$

```
Program Simpson1;  
Uses crt;  
Var  
TP, a, b, x, x0, S0, S1, S2, hx: real;  
n, i, j, k: integer;  
Function F(x: real): real;  
Begin  
F:=1/(1+sqr(x));  
End;
```

...

290

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

$$\text{Ví dụ: } I = \frac{h}{3} [(y_0 + y_{2n}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2n-2}) + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2n-1})]$$

```
Program Simpson1;  
...  
{Chương trình chính}  
BEGIN  
clrscr;  
{nhập a, b, n}  
hx:=(b-a)/(2*n);  
S0:=F(a)+F(b);  
...
```

291

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

$$\text{Ví dụ: } I = \frac{h}{3} [(y_0 + y_{2n}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2n-2}) + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2n-1})]$$

```
Program Simpson1;  
...  
k:=-1; S1:=0;  
For i:=1 to n do  
Begin  
k:=k+2; {Tạo dãy lẻ 1, 3, ..., 2n-1}  
x:=a+k*h;  
S1:=S1+F(x);  
End;
```

...

292



## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

Ví dụ: 
$$I = \frac{h}{3} [(y_0 + y_{2n}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2n-2}) + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2n-1})]$$

```
Program Simpson1;  
...  
k:=0; S2:=0;  
For i:=1 to n do  
  Begin  
    k:=k+2;  
    x:=a+k*h*x;  
    S2:=S2+F(x);  
  End;  
...  
293
```

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

Ví dụ: 
$$I = \frac{h}{3} [(y_0 + y_{2n}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2n-2}) + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2n-1})]$$

```
Program Simpson1;  
...  
TP:=hx*(S0+4*S1+2*S2)/3;  
{In kết quả}  
writeln ('Tích phân I = ',TP:8:4);  
readln;  
END.  
294
```

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

$$I = \frac{h}{3} [(y_0 + y_{2n}) + 2(y_2 + y_4 + \dots + y_{2n-2}) + 4(y_1 + y_3 + \dots + y_{2n-1})]$$

Xác định số khoảng chia thích hợp

```
Procedure SS(Var TP:real;n:integer);  
  Begin  
    hx:=(b-a)/(2*n);  
    S0:=F(a)+F(b);  
    k:=-1; S1:=0;...  
    k:=0; S2:=0;...  
    TP:=hx*(S0+4*S1+2*S2)/3;  
  End;  
295
```

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

Xác định số khoảng chia thích hợp

```
Program SS2;  
  Uses crt;  
  Var  
    ...  
  Function F(x:real):real;  
    Begin  
    End;  
  Procedure SS(Var TP:real;n:integer);  
    Begin  
    End;  
  ...  
296
```

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

Xác định số khoảng chia thích hợp

```

Program SS2;
...
{Chương trình chính}
BEGIN
  clrscr;
  {nhập a,b,n}
  Repeat
    SS(TP1,n);
    n:=2*n;
    SS(TP2,n);
  Until abs(TP1-TP2)<=eps;{ví dụ eps = 0,01} 297

```

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Tính tích phân xác định bằng phương pháp Simpson

Xác định số khoảng chia thích hợp

```

Program SS2;
...
{In kết quả}
writeln ('Tich phan I = ',TP1:8:4);
writeln ('số khoảng chia thích hợp n = ',n);
readln;
END.

```

298

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán quá trình chưng đơn giản (batch distillation)

Lượng sản phẩm đỉnh và sản phẩm đáy thay đổi theo thời gian

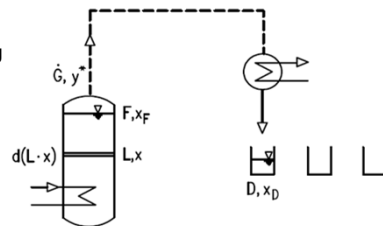
Cân bằng vật chất viết cho hệ thống trong một khoảng thời gian vi phân  $dt$ :

$$dG = -dL$$

$$dG \cdot y^* + d(L \cdot x) = 0$$

$$dG \cdot y^* + L dx + x dL = 0$$

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y^* - x}$$



299

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

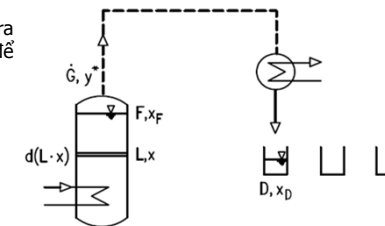
#### Tính toán quá trình chưng đơn giản (batch distillation)

Lượng sản phẩm đỉnh và sản phẩm đáy thay đổi theo thời gian

Khi quá trình chưng diễn ra trong khoảng thời gian  $t$  để có được  $x_D$  và  $x_W$ :

$$\int_F^W \frac{dL}{L} = \int_{x_F}^{x_W} \frac{dx}{y^* - x}$$

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{x_F}^{x_W} \frac{dx}{y^* - x}$$



300

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán quá trình chưng đơn giản (batch distillation)

$$\ln \frac{F}{W} = I = \int_{x_p}^{x_w} \frac{dx}{y^* - x} \quad \leftarrow \quad f(x) = \frac{dx}{y^* - x} = ???$$

$$\Rightarrow W = \frac{F}{\exp(I)}$$

$$\Rightarrow P = F - W$$

$$\Rightarrow \bar{x}_p = \frac{F \cdot x_F - W \cdot x_w}{P}$$

Phải tính  $I$  bằng phương pháp số

| x  | y*   | T     | x   | y*   | T    |
|----|------|-------|-----|------|------|
| 0  | 0    | 110,6 | 50  | 71,2 | 92,1 |
| 5  | 11,8 | 108,3 | 60  | 79   | 89,4 |
| 10 | 21,4 | 106,1 | 70  | 85,4 | 86,8 |
| 20 | 38   | 102,2 | 80  | 91   | 84,4 |
| 30 | 51,1 | 98,6  | 90  | 95,9 | 82,3 |
| 40 | 61,9 | 95,2  | 100 | 100  | 80,2 |

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán quá trình chưng đơn giản (batch distillation)

Thuật toán

1. Chia đoạn  $[x_w, x_F]$  thành  $n$  khoảng đều nhau
2. Xác định giá trị  $FF_i$  tại  $x_i$  tương ứng
3. Tính tích phân bằng phương pháp hình thang hoặc Simpson

| n                  | 0          | 1          | 2          | ... | n          |
|--------------------|------------|------------|------------|-----|------------|
| x                  | $x_w$      | $x_1$      | $x_2$      | ... | $x_F$      |
| y*                 | $y_0^*$    | $y_1^*$    | $y_2^*$    | ... | $y_n^*$    |
| $\Delta = y^* - x$ | $\Delta_0$ | $\Delta_1$ | $\Delta_2$ | ... | $\Delta_n$ |
| $FF = 1/\Delta$    | $FF_0$     | $FF_1$     | $FF_2$     | ... | $FF_n$     |

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán quá trình chưng đơn giản (batch distillation)

Chương trình

```

Procedure HAM(Var FF:mX;n:integer);
Begin
  hx:=(xF-xW)/n;
  For i:=0 to n do
    Begin
      xs:=xW+i*hx;
      NOISUY(xs,yCB,Y,X);
      FF[i]:=1/(yCB-xs);
    End;
End;

```

303

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán quá trình chưng đơn giản (batch distillation)

Chương trình

```

Program CDG;
Uses crt;
Type
  mX=array[1..50] of real;
Var
  FF,X,Y:mX;
  P,W,F,xF,xP,xW,hx,s0,s1,s2:real;
  n,nCB,i,j,k:integer;
Procedure NOISUY(...);
Procedure HAM(...);
...

```

304

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán quá trình chưng đơn giản (batch distillation)

Chương trình

```

Program CDG;
...
{Chương trình chính}
BEGIN
  clrscr;
  {Nhập F, xF, xW, nCB, X, Y};
  HAM(FF, n);
  {Tính tích phân: phương pháp hình thang}
  S0:=(FF[0]+FF[n])/2;
  S1:=0;
  ...
  
```

305

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán quá trình chưng đơn giản (batch distillation)

Chương trình

```

Program CDG;
...
For i:=1 to (n-1) do
  S1:=S1+FF[i];
  TP:=hx*(S0+S1);
  W:=F/exp(TP);
  P:=F-W;
  xP:=(F*xF-W*xW)/P;
  {In kết quả: P, xP}
  readln;
END.
  
```

306

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán số đơn vị chuyển khối và chiều cao tháp chưng luyện và hấp thụ loại đệm

Số đơn vị chuyển khối:

##### 1. Chưng luyện

$$N_{OG} = \int \frac{dy}{y^* - y}$$

##### Đoạn luyện

$$N_{OGL} = \int_{y_F}^{y_P} \frac{dy}{y^* - y}$$

##### Đoạn chưng

$$N_{OGC} = \int_{y_F}^{y_P} \frac{dy}{y^* - y}$$

##### 2. Hấp thụ

$$N_{OG} = \int \frac{dy}{y - y^*}$$

$$N_{OG} = \int_{y_C}^{y_P} \frac{dy}{y - y^*}$$

307

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán số đơn vị chuyển khối và chiều cao tháp chưng luyện và hấp thụ loại đệm

Chương trình

```

Procedure HAML(Var FF:mX;nL:integer);
Begin
  hxL:=(xP-xF)/nL;
  yF:=DLVL(xF);
  hyL:=(xP-yF)/nL; {Chia khoảng cho y}
  For i:=1 to nL do
    Begin
      xs:=xF+i*hxL;
      NOISUY(xs, yCB, Y, X);
      ys:=DLVL(xs);
      FF[i]:=1/(yCB-ys);
    End;
  End;
  
```

308

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán số đơn vị chuyển khối và chiều cao tháp chưng luyện và hấp thụ loại đệm

##### Chương trình

```
Procedure HAMC(Var FF:mX;nL:integer);
Begin
  hxC:=(xF-xW)/nC;
  yF:=DLVC(xF);
  hyC:=(yF-xW)/nC;{Chia khoảng cho y}
  For i:=1 to nC do
    Begin
      xs:=xW+i*xC;
      NOISUY(xs,yCB,Y,X);
      ys:=DLVC(xs);
      FF[i]:=1/(yCB-ys);
    End;
End;
```

309

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán số đơn vị chuyển khối và chiều cao tháp chưng luyện và hấp thụ loại đệm

##### Chương trình

```
Program TDeml;
Uses crt;
Type
  mX=...
Var
  FF,X,Y:mX;
  No,NoL,NoC,xs,ys,F,P,W,xF,xP,xW,...:real;
  nCB,nL,nC,n,i,j,k:integer;
Procedure NOISUY(...);
Function DLVL(...):real;
Function DLVC(...):real;
Procedure HAML(...);
Procedure HAMC(...);...
```

310

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán số đơn vị chuyển khối và chiều cao tháp chưng luyện và hấp thụ loại đệm

##### Chương trình

```
Program TDeml;
...{Chương trình chính}
BEGIN
  {Nhập số liệu đầu: F, xF, xP, xW, R, nCB, X, Y, nL, nC, ...}
  {Cân bằng chất}
  P:=F*(xF-xW)/(xP-xW);
  W:=F-P;
  HAML(FF,nL);
  S0:=(FF[0]+FF[nL])/2;
  S1:=0;
  For i:=1 to (nL-1) do
    S1:=S1+FF[i];
  NoL:=hyL*(S0+S1);...
```

311

## Chương 2 Các phương pháp tính tích phân xác định

### 2.2 Ứng dụng

#### Tính toán số đơn vị chuyển khối và chiều cao tháp chưng luyện và hấp thụ loại đệm

##### Chương trình

```
Program TDeml;
...
HAMC(FF,nC);
S0:=(FF[0]+FF[nC])/2;
S1:=0;
For i:=1 to (nC-1) do
  S1:=S1+FF[i];
NoC:=hyC*(S0+S1);
No:=NoL+NoC;
{In kết quả}
writeln('Số đơn vị chuyển khối No = ',No:8:4);
readln;
END.
```

312

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

**Mở đầu.** Các bài toán thường gặp có thể  $\rightarrow$  2 loại:

\* **Bài toán Côsi:** là bài toán dạng phương trình vi phân với điều kiện bổ sung (điều kiện ban đầu) đã cho tại không quá một điểm.

**Ví dụ:** Cho phương trình vi phân cấp 1:  $y' = 2x + 1$ ; (a)

- Nghiệm tổng quát:  $y = x^2 + x + C$ ; (b)

C - hằng số tích phân, phụ thuộc điều kiện ban đầu

- Mỗi giá trị của C  $\rightarrow$  1 nghiệm xác định.

- Xác định C cần biết thêm 1 điều kiện ban đầu, ví dụ

$$y(x=1) = 2; \quad (c) \rightarrow (b) \rightarrow C = 0;$$

$\rightarrow$  Nghiệm của (a) là  $y = x^2 + x$   $\rightarrow$  thoả mãn (a) và (c).

Bài toán tìm hàm số  $y(x)$  thoả mãn p/t vi phân (a) và điều kiện ban đầu (c)  $\rightarrow$  bài toán Côsi.

313

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

**Bài toán Côsi đối với phương trình vi phân cấp 1:**

- Cho khoảng  $[x_0, X]$

- Tìm hàm số  $y = y(x)$  xác định trên  $[x_0, X]$  thoả mãn:

$$y' = f(x, y); \quad x_0 \leq x \leq X \quad (1)$$

$$y(x_0) = \eta; \quad (2)$$

Trong đó  $f(x, y)$  - hàm đã biết;  $\eta$  - số thực cho trước

(2) - điều kiện Côsi hay điều kiện ban đầu.

314

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

\* **Bài toán biên.**

Bài toán giải phương trình vi phân với điều kiện bổ sung được cho tại nhiều hơn 1 điểm.

- Cho khoảng  $[a, b]$ ;

- Tìm hàm  $y = y(x)$  trên  $[a, b]$  thoả mãn:

$$y' + p(x)y' + q(x, y) = f(x); \quad a \leq x \leq b \quad (3)$$

$$\text{với điều kiện } y(a) = \alpha; \quad y(b) = \beta \quad (4)$$

Trong nhiều trường hợp  $\rightarrow$  giải gần đúng.

315

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

**Giải bài toán Côsi.**

**Phương pháp chuỗi Taylor.**  $y' = f(x, y); \quad x_0 \leq x \leq X$

$$y(x_0) = \eta;$$

Khai triển nghiệm  $y(x)$  tại  $x = x_0$ :

$$y(x) = y(x_0) + \frac{y'(x_0)}{1!}(x-x_0) + \frac{y''(x_0)}{2!}(x-x_0)^2 + \dots + \frac{y^{(k)}(x_0)}{k!}(x-x_0)^k + \dots \quad (5)$$

$$y'(x_0) = f(x_0, y(x_0)) = f(x_0, \eta); \quad (6)$$

$$y'' = (y')' = f(x, y(x))' = \frac{\partial f}{\partial x}(x, y(x)) + \frac{\partial f}{\partial y}(x, y(x)) \cdot y'(x);$$

$$y''(x_0) = \frac{\partial f}{\partial x}(x_0, \eta) + \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, \eta) \cdot f(x_0, \eta); \quad (7)$$

Tương tự  $\rightarrow y''' \rightarrow y^{(3)}(x_0) \rightarrow$  chuỗi (5).

316

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

Đã CM được rằng:

Với  $|x - x_0|$  đủ bé, chuỗi (5)  $\rightarrow$  nghiệm của (1), (2)  $\rightarrow$  tổng  $S_n(x)$  của n số hạng đầu của (5)  $\rightarrow$  nghiệm xấp xỉ của (1), (2); n càng lớn độ chính xác càng cao.

$$y(x) = y(x_0) + \frac{y'(x_0)}{1!}(x-x_0) + \frac{y''(x_0)}{2!}(x-x_0)^2 + \dots + \frac{y^{(k)}(x_0)}{k!}(x-x_0)^k + \dots \quad (5)$$

$$y' = f(x, y); \quad x_0 \leq x \leq X \quad (1)$$

$$y(x_0) = \eta; \quad (2)$$

317

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.1 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Euler

- Là phương pháp số;
- Xác định từng giá trị của  $y(x)$  theo giá trị cụ thể của  $x$   
 $\rightarrow$  bảng các giá trị  $x$  và  $y(x)$  tương ứng.

Nội dung: - Chia  $[x_0, X]$   $\rightarrow$  n đoạn bằng các nút  $x_i$  cách đều.

$$x_i = x_0 + ih; \quad i = 0, 1, 2, \dots, n; \quad h = \frac{(X - x_0)}{n};$$

$\{x_i\}$   $\rightarrow$  Lưới sai phân trên  $[x_0, X]$

$x_i$  - nút của lưới;  $h$  - bước của lưới:  $h = \text{const}$ ;

-  $y(x)$  nghiệm đúng của (1), (2)

$$y' = f(x, y); \quad x_0 \leq x \leq X \quad (1)$$

$$y(x_0) = \eta; \quad (2)$$

318

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.1 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Euler

Thành lập công thức tính:

- $y(x_i)$  - giá trị đúng của  $y(x)$  tại  $x_i$ ;
- $y_i$  - giá trị gần đúng tính được của  $y(x_i)$ ;
- Giả sử đã biết  $y_i$ , cần tính  $y_{i+1}$  tại  $x_{i+1}$ .

- Khai triển Taylor tại  $x_i$ ;  $h$  đủ nhỏ  $\rightarrow$  bỏ qua các số hạng cuối.

$$\rightarrow y(x) = y(x_i) + y'(x_i)(x - x_i); \quad (8)$$

$$y(x_{i+1}) = y(x_i) + y'(x_i)(x_{i+1} - x_i);$$

$$(x_{i+1} - x_i) = h; \quad y'(x_i) = f(x_i, y(x_i));$$

$$\rightarrow y(x_{i+1}) = y(x_i) + h \cdot f(x_i, y(x_i)); \quad (8a)$$

$$\text{- biết } y_i \rightarrow y_{i+1} = y_i + h \cdot f(x_i, y_i); \quad (9)$$

319

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.1 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Euler

$$y' = f(x, y); \quad x_0 \leq x \leq X \quad (1)$$

$$y(x_0) = \eta; \quad (2)$$

- Điều kiện ban đầu  $\rightarrow y_0 = \eta$

$$y_1 = y_0 + h \cdot f(x_0, y_0);$$

$$y_2 = y_1 + h \cdot f(x_1, y_1);$$

$$y_{i+1} = y_i + h \cdot f(x_i, y_i);$$

$$x_i = x_0 + ih$$

Nhận xét: - Đơn giản, không phải giải p/trình nào, thuận tiện lập trình giải trên máy tính

- Độ chính xác không cao.

320

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.1 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Euler

- Đánh giá sai số: Sau khi tính được  $u$  tại  $x_i$  với bước  $h$ :  $u(x_i, h)$   
 → tính  $u(x_i, h/2)$  → nghiệm → sai số:

$$y\left(x_i, \frac{h}{2}\right) - y(x_i) \approx y(x_i, h) - y\left(x_i, \frac{h}{2}\right); \quad (10)$$

321

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.1 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Euler

*Các bước tính:* Cho  $y' = f(x, y)$ ;  $x_0 \leq x \leq X$ ;  $y(x_0) = \eta$ ;

- Ấn định số khoảng chia  $n$ ; - Tính  $h = (x - x_0)/n$ ;

- Tính  $x_i = x_0 + ih$ ; - Đặt  $y_0 = \eta$

- Tính  $y_{i+1} = y_i + h \cdot f(x_i, y_i)$  với  $i = 0, 1, 2, \dots, n$ ;

- Đặt  $y(x_i, h) = y_i$ ; thay  $h = h/2$  tính lại;

- Đặt  $y(x_i, h/2) = y_i$ ; →  $y(x_i, h/2) \sim y(x_i)$

- Sai số:  $y\left(x_i, \frac{h}{2}\right) - y(x_i) \approx y(x_i, h) - y\left(x_i, \frac{h}{2}\right);$

322

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.1 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Euler

```

Chương trình
Program Euler1;
Uses crt;
Var
  x0, x, y0, y, h: real;
  n, i, j, k: interger;
Function F(x, y: real): real;
Begin
  F := y - (2*x/y);
End;
(Chương trình chính)
BEGIN
  clrscr;
  {Nhập x0, xc, y0, n}
  ...
  
```

$$\begin{cases} y' = y - \frac{2x}{y} \\ y(0) = 1 \end{cases}$$

323

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.1 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Euler

```

Chương trình
Program Euler1;
...
  h := (xc - x0) / n;
  x := x0;
  y := y0;
  For i := 1 to n do
  Begin
    x := x + i * h;
    y := y + h * (F(x, y));
    yf[i] := y;
  End;
  {In kết quả}
  ...
  
```

$$\begin{cases} y' = y - \frac{2x}{y} \\ y(0) = 1 \end{cases}$$

324



### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.1 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Euler

Chương trình

```
Program Euler1;
```

```
...
For i:=1 to n do
```

```
  writeln ('y[',i,'] = ',yf[i]:8:4);
```

```
readln;
```

```
END.
```

$$\begin{cases} y' = y - \frac{2x}{y} \\ y(0) = 1 \end{cases}$$

325

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.2 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp hình thang

Phương pháp O'le có độ chính xác không cao.

$$\rightarrow \text{Thay (9)} \quad y_{i+1} = y_i + h.f(x_i, y_i); \quad (9)$$

$$\rightarrow y_{i+1} = y_i + \frac{h}{2} [f(x_i, y_i) + f(x_{i+1}, y_{i+1}^*)]; \quad (11)$$

$u_{i+1}^*$  trong (11) được tính theo công thức O'le:

$$y_{i+1}^* = y_i + h.f(x_i, y_i);$$

Đã chứng minh được phương pháp này có độ chính xác cấp 2:

$$|y_i - y(x_i)| = O(h^2).$$

326

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.2 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp hình thang

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{2} [f(x_i, y_i) + f(x_{i+1}, y_{i+1}^*)]; \quad (11)$$

Để tính nghiệm (11) chính xác hơn khi đã biết  $u_i$ , có thể dùng phép lặp đơn:

$$y_{i+1}^{(0)} = y_i + hf(x_i, y_i);$$

$$y_{i+1}^{(k)} = y_i + \frac{h}{2} [f(x_i, y_i) + f(x_{i+1}, y_{i+1}^{(k-1)})]; \quad (12)$$

Quá trình lặp dừng lại ở bước k khi

$$|y_{i+1}^{(k)} - y_{i+1}^{(k-1)}| \leq \varepsilon; \quad \varepsilon - \text{sai số cho phép.} \quad (13)$$

327

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.2 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta

Bậc 2:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{2}(k_1 + k_2); \quad (14)$$

trong đó

$$k_1 = h.f(x_i, y_i);$$

$$k_2 = h.f(x_i + h, y_i + k_1); \quad (15)$$

328

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.2 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta

Bậc 3:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{2}(k_1 + 4k_2 + k_3); \quad (16)$$

trong đó

$$\begin{aligned} k_1 &= h \cdot f(x_i, y_i); \\ k_2 &= h \cdot f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right); \\ k_3 &= h \cdot f\left(x_i + h, y_i - k_1 + 2k_2\right); \end{aligned} \quad (17)$$

329

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.2 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta

Bậc 4:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{2}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4); \quad (18)$$

trong đó

$$\begin{aligned} k_1 &= h \cdot f(x_i, y_i); \\ k_2 &= h \cdot f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right); \\ k_3 &= h \cdot f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}\right); \\ k_4 &= h \cdot f(x_i + h, y_i + k_3); \end{aligned} \quad (19)$$

330

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.2 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta

Chương trình

```
Program RunKut4;
Uses crt;
Var
  x0, x, y0, y, h, k1, k2, k3, k4: real;
  n, i, j, k: interger;
Function F(x, y: real): real;
Begin
  F := y - (2*x/y);
End;
(Chương trình chính)
BEGIN
  clrscr;
  {Nhập x0, xc, y0, n}
  ...
```

$$\begin{cases} y' = y - \frac{2x}{y} \\ y(0) = 1 \end{cases}$$

331

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.2 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta

Chương trình

```
Program RunKut4;
...
h := (xc - x0) / n;
x := x0;
y := y0;
For i := 1 to n do
Begin
  k1 := h * F(x, y);
  x := x0 + h / 2;
  y := y0 + k1 / 2;
  k2 := h * F(x, y);
  y := y0 + k2 / 2;
  k3 := h * F(x, y);
  ...
```

$$\begin{cases} y' = y - \frac{2x}{y} \\ y(0) = 1 \end{cases}$$

332

**Chương 3**  
**Phương trình và hệ phương trình vi phân**

**3.2 Giải phương trình vi phân bằng phương pháp**

**Runge-Kutta**

Chương trình

```

Program RunKut4;
...
x:=x0+h;
y:=y0+k3;
k4:=h*F(x,y);
y:=y0+(k1+2*k2+2*k3+k4)/6;
yf[i]:=y;
x0:=x;
y0:=y;
End;
{In kết quả}
For i:=1 to n do
writeln('y[\',i,'] = ',yf:8:4);
readln;
END.
    
```

$$\begin{cases} y' = y - \frac{2x}{y} \\ y(0) = 1 \end{cases}$$

333

**Chương 3**  
**Phương trình và hệ phương trình vi phân**

**3.3 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Euler**

Cho khoảng  $[x_0, X]$ , tìm các hàm một biến  $y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)$  xác định trên khoảng  $[x_0, X]$  và thỏa mãn hệ phương trình:

$$\begin{cases} y'_1 = f_1(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ y'_2 = f_2(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ \dots \\ y'_n = f_n(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \end{cases} \quad (20)$$

với  $y_1(x_0) = y_{1,0}; y_2(x_0) = y_{2,0}; \dots; y_n(x_0) = y_{n,0};$  (21)  
trong đó  $f_1, f_2, \dots, f_n$  – các hàm đã biết.

334

**Chương 3**  
**Phương trình và hệ phương trình vi phân**

**3.3 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Euler**

Công thức Euler:

Chia khoảng  $[x_0, X]$  thành  $n$  đoạn con đều nhau bởi các nút

$$h = \frac{X - x_0}{n}; \quad (22)$$

$$\begin{cases} y_{1,i+1} = y_{1,i} + h.f_1(x_i, y_{1,i}, y_{2,i}, \dots, y_{n,i}) \\ y_{2,i+1} = y_{2,i} + h.f_2(x_i, y_{1,i}, y_{2,i}, \dots, y_{n,i}) \\ \dots \\ y_{n,i+1} = y_{n,i} + h.f_n(x_i, y_{1,i}, y_{2,i}, \dots, y_{n,i}) \\ x_{i+1} = x_i + i.h \end{cases} \quad (23)$$

335

**Chương 3**  
**Phương trình và hệ phương trình vi phân**

**3.3 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Euler**

Chương trình

```

Program Euler2;
uses crt;
Type
Var
Procedure HAM(x:real;y:mX;var F:real);
Begin
F[1]:=...
...
F[n]:=...
End;
{Chương trình chính}
BEGIN
clrscr;
...
    
```

336

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.3 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Euler

Chương trình  
Program Euler2;

```

...
{Nhập nF,n,x0,xc}
writeln ('Nhập các giá trị y0[i]');
For i:=1 to nF do
  readln(y0[i]);
h:=(xc-x0)/h;
For i:=1 to nF do
  y[i]:=y0[i];
x:=x0;
For i:=1 to n do
  Begin
    x:=x+i*h;
    For j:=1 to nF do

```

337

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.3 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Euler

Chương trình  
Program Euler2;

```

...
Begin
  HAM(x,y,F);
  y[j]:=y[j]+h*F[j];
  yf[i,j]:=y[j];
End;
{In kết quả}
For i:=1 to n do
  For j:=1 to nF do
    Begin
      write ('\'',i,',',j,'\' = ',yf[i,j]:8:4);writeln;
    End;
  readln;
END.

```

338

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.3 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Euler

Bài tập:

Giải hệ phương trình vi phân thường cấp 1

$$\begin{cases} y_1' = y_1 \cos x - y_2 \sin x \\ y_2' = y_1 \sin x - y_2 \cos x \\ y_1(0) = 1 \\ y_2(0) = 0 \end{cases}$$

339

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.4 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta

Chương trình  
Program RunKut2;

```

Uses crt;
Type
  mX = array[1..50] of real;
Var
  k1,k2,k3,k4,F,y,y0:mX;
  h,x0,xc:real;
  nF,n,i,j,k:integer;
Procedure HAM(x:real;y:mX;var F:mX);
Begin
  F[1]:=...;
  ...
  F[nF]:=...;
End;

```

340

## Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

### 3.4 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta

```
Program RunKut2;  
{Chương trình chính}  
BEGIN  
  clrscr;  
  {Nhập nF,n,x0,xc}  
  {Nhập yo[i]}  
  For i:=1 to nF do  
    readln(y0[i]);  
  h:=(xc-x0)/n;  
  x:=x0;  
  For i:=1 to nF do  
    y[i]:=y0[i];  
  ...
```

341

## Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

### 3.4 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta

```
Program RunKut2;  
{Chương trình chính}  
BEGIN  
  ...  
  For i:=1 to n do  
    Begin  
      HAM(x,y,F);  
      For j:=1 to nF do  
        k1[j]:=h*F[j];  
        x:=x0+h/2;  
        For j:=1 to nF do  
          y[j]:=y0[j]+k1[j]/2;  
        HAM(x,y,F);  
      ...
```

342

## Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

### 3.4 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta

```
Program RunKut2;  
  ...  
  For j:=1 to nF do  
    k2[j]:=h*F[j];  
    x:=x0+h/2;  
    For j:=1 to nF do  
      y[j]:=y0[j]+k2[j]/2;  
    HAM(x,y,F);  
    For j:=1 to nF do  
      k3[j]:=h*F[j];  
      x:=x0+h;  
      For j:=1 to nF do  
        y[j]:=y0[j]+k3[j];  
      HAM(x,y,F);  
    ...
```

343

## Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

### 3.4 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta

```
Program RunKut2;  
  ...  
  For j:=1 to nF do  
    k4[j]:=h*F[j];  
    For j:=1 to nF do  
      y[j]:= y0[j]+(k1[j]+2*k2[j]+2*k3[j]+k4[j])/6;  
    For j:=1 to nF do  
      yf[i,j]:=y[j];  
    x0:=x;  
    For j:=1 to nF do  
      y0[j]:=y[j];  
  End;  
End;  
{In kết quả}  
  ...
```

344

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.4 Giải hệ phương trình vi phân bằng phương pháp Runge-Kutta

```

Program RunKut2;
...
For i:=1 to n do
  For j:=1 to nF do
    writeln(yf[i,j]);
  readln;
END.

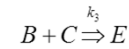
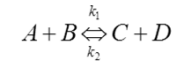
```

345

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.5 Ứng dụng

Khảo sát động học của một hệ phản ứng phức tạp



Biết:

Tại  $t = 0$ :  $C_A = C_{A,0}$ ,  $C_B = C_{B,0}$ ,  $C_C = C_{C,0}$ ,  $C_D = C_{D,0}$ ,  $C_E = C_{E,0}$ .

Các hằng số tốc độ phản ứng:

$$k_1 = k_{1,0,f} \exp(-E_{a1,f}/(RT))$$

$$k_2 = k_{1,0,r} \exp(-E_{a1,r}/(RT))$$

$$k_3 = k_{3,0} \exp(-E_{a3}/(RT))$$

346

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.5 Ứng dụng

Khảo sát động học của một hệ phản ứng phức tạp

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C C_D$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C C_D - k_3 C_B C_C$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D - k_3 C_B C_C$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D$$

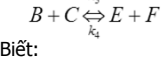
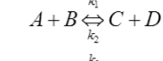
$$\frac{dC_E}{dt} = k_3 C_B C_C$$

347

### Chương 3 Phương trình và hệ phương trình vi phân

#### 3.5 Ứng dụng

Khảo sát động học của một hệ phản ứng phức tạp



Biết:

Tại  $t = 0$ :  $C_A = C_{A,0}$ ,  $C_B = C_{B,0}$ ,  $C_C = C_{C,0}$ ,  $C_D = C_{D,0}$ ,  $C_E = C_{E,0}$ ,  $C_F = C_{F,0}$ .

Các hằng số tốc độ phản ứng:  $k_1 = k_{1,0,f} \exp(-E_{a1,f}/(RT))$

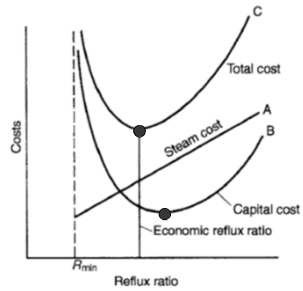
$$k_2 = k_{1,0,r} \exp(-E_{a1,r}/(RT))$$

$$k_3 = k_{2,0,f} \exp(-E_{a2,f}/(RT))$$

$$k_4 = k_{2,0,r} \exp(-E_{a2,r}/(RT))$$

## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

Đặt vấn đề



Chỉ số hồi lưu  
trong chưng luyện  
liên tục khi tổng  
chi phí và chi phí  
đầu tư nhỏ nhất

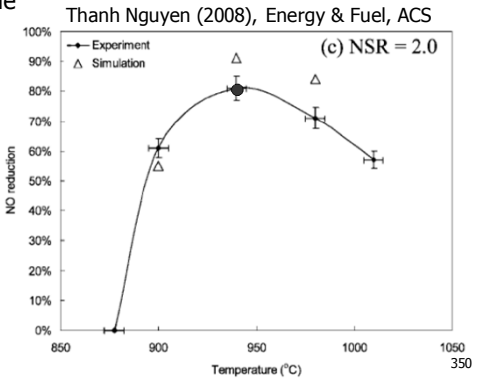
Chemical Engineering Vol2

349

## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

Đặt vấn đề

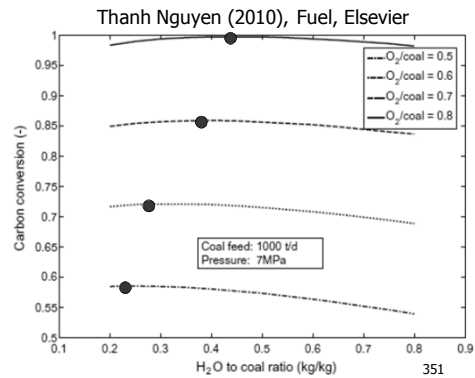
Hiệu  
suất xử  
lý khí  
thải NO  
trong khí  
lò đốt



## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

Đặt vấn đề

Độ chuyển  
hóa các bon  
trong quá  
trình khí  
hóa than

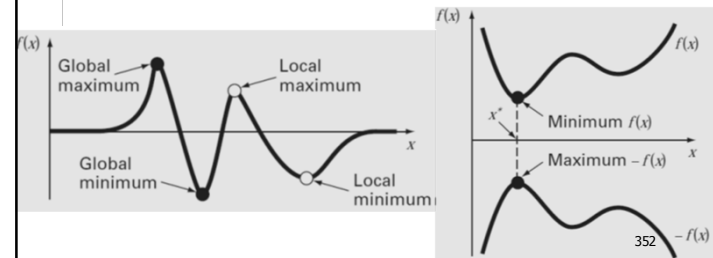


351

## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm  
vàng, phương pháp gradient

Cực trị toàn cục, và  
cực trị địa phương

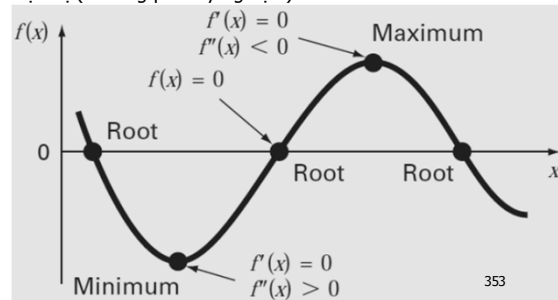


352

## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

### 4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

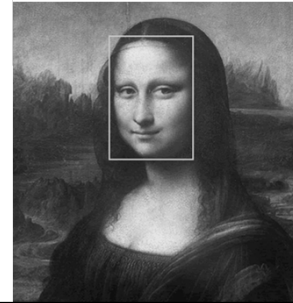
Miền tìm cực trị (Khoảng phân ly nghiệm)



## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

### 4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

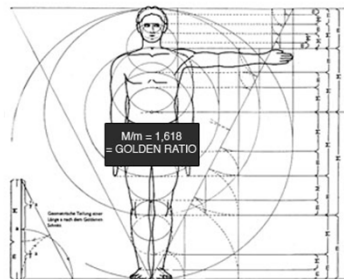
**Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)**



## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

### 4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

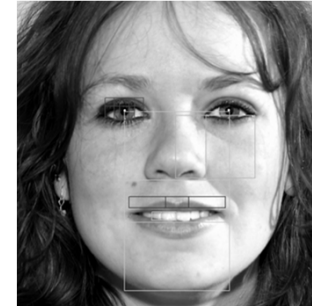
**Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)**



## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

### 4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

**Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)**





## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

**Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)**

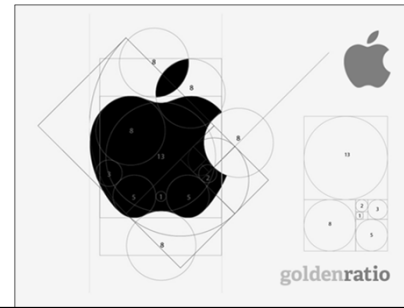


357

## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

**Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)**



358

## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

**Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)**

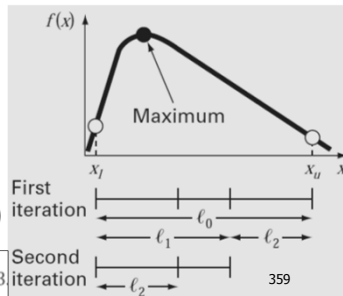
$$l_0 = l_1 + l_2$$

$$\frac{l_1}{l_0} = \frac{l_2}{l_1}$$

$$\frac{l_1}{l_1 + l_2} = \frac{l_2}{l_1} \quad R = l_2 / l_1$$

$$1 + R = \frac{1}{R} \quad R^2 + R - 1 = 0$$

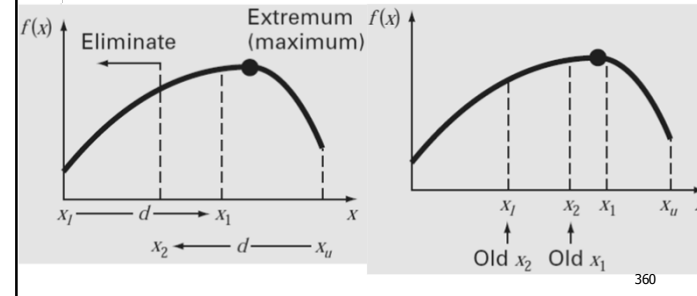
$$R = \frac{-1 + \sqrt{1 - 4(-1)}}{2} = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} = 0.61803$$



## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

**Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)**



## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

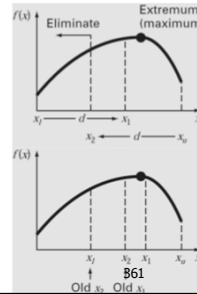
### 4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

#### Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)

$$d = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} (x_u - x_l)$$

$$x_1 = x_l + d$$

$$x_2 = x_u - d$$



## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

### 4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

#### Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)

```
G:= (sqrt(5)-1)/2;
d:= G*(xC-x0);
xL:=xC-d; yL:=f(xL);
xR:=x0+d; yR:=f(xR);
Repeat
  If yL >= yR then
  Begin
    x0:=xL;
    xL:=xR;
    yL:=yR;
    d:=G*(xC-x0);
    xR:=x0+d;
    yR:=F(xR);
  End;
```

362

## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

### 4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

#### Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)

```
If yL <= yR then
  Begin
    xC:=xR;
    xR:=xL;
    yR:=yL;
    d:=G*(xC-x0);
    xL:=xC-d;
    yL:= F(xL);
  End;
Until abs(xC-x0)<=eps;
x0:=(x0+xC)/2;
```

363

## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

### 4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

#### Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)

```
Program Gold1;
Uses crt;
Var
  G,d,x0,xC,xL,xR,y0,yL,yR,eps:real;
  i,j,k:integer;
Function F(x:real):real;
  Begin
    F:=x*x;
  End;
{Chương trình chính}
BEGIN
  clrscr;
  ...
```

364

## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

### 4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

#### Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)

```
Program Gold1;  
...  
{Nhập x0, xC, eps, ...}  
G:=(sqrt(5)-1)/2;  
d:=G*(xC-x0);  
xL:=xC-d;  
yL:=F(xL);  
xR:=x0+d;  
yR:=F(xR);  
...
```

365

## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

### 4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

#### Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)

```
Program Gold1;  
...  
Repeat  
  If yL >= yR then  
    Begin  
      x0:=xL;  
      xL:=xR;  
      yL:=yR;  
      d:=G*(xC-x0);  
      xR:=x0+d;  
      yR:=F(xR);  
    End;
```

366

## Chương 4 Tối ưu hóa (Optimization)

### 4.1 Tìm cực trị hàm một biến số: phương pháp điểm vàng, phương pháp gradient

#### Phương pháp điểm vàng (Golden-section search or Golden ratio)

```
Program Gold1;  
...  
If yL <= yR then  
  Begin  
    xC:=xR;  
    xR:=xL;  
    d:=G*(xC-x0);  
    xL:=xC-d;  
    yL:= F(xL);  
  End;  
Until abs(xC-x0) <=eps;  
x0:=(x0+xC)/2;  
y0:=F(x0);  
END.
```

367